

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra mechanické technologie

**STUDIUM FÁZOVÉHO ROZHRAŇÍ KOV – POVLAK**  
**STUDY OF PHASIC BOUNDARY METAL - COATING**

Student:

Petr Puczok

Vedoucí ročníkového projektu:

doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.

Ostrava 2010

## Zadání bakalářské práce

Student: **Petr Puczok**  
Studijní program: B2341 Strojírenství  
Studijní obor: 2303R002 Strojírenská technologie  
Specializace: 70 Strojírenská technologie  
Téma: **Studium fázového rozhraní kov - povlak**  
**Study of Phasic Boundary Metal - Coating**

### Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte vlastnosti vybraného ochranného povlaku aplikovaného na kovový substrát.
2. Prostudujte vlastnosti povrchu vybraného kovového substrátu.
3. Prostudujte možnosti vzniku fázového rozhraní kov - povlak.
4. Navrhněte metodiku experimentálních prací.
5. Proved'te experimentální zkoušky, jejich vyhodnocení a zpracujte technickou zprávu v rozsahu 25 - 30 stran.

### Seznam doporučené odborné literatury:

- MOHYLA, M.: *Technologie povrchových úprav kovů*. Učební texty VŠB – TU Ostrava, 2006. 3. vydání. 156 s. ISBN 80-248-1217-7.
- PODJUKLOVÁ, J.: *Speciální technologie povrchových úprav I*. Učební texty VŠB – TU Ostrava, 1994. 1. vydání. 71 s. ISBN 80-7078-235-8.
- BROCK, T., GROTEKLAES, M., MISCHKE, P.: *European Coating Handbook*. Vincentz Verlag, Hannover, Germany, 2000. 410 s. ISBN 3-87870-559-X.
- BOUŠE, V. a kol: *Smalty a jejich použití v protikorozi ochraně*. SNTL, Praha, 1986. 216 s.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

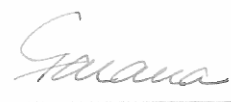
Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.**

Datum zadání: 18.12.2009

Datum odevzdání: 21.05.2010




  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Jiří Hrubý, CSc.  
*vedoucí katedry*

  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Radim Farana, CSc.  
*děkan fakulty*

Prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě ..... 21. 5. 2010 .....

.....  


podpis studenta

Prohlašuji, že

- jsem byl seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- беру на ве́доміі, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé kvalifikační práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на ве́доміі, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě : 21.5.2010

Podpis

Adresa:

Petr Puczk

Mosty u Jablunkova 450

739 98

## **ANOTACE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

PUCZOK, P. Studium fázového rozhraní kov - povlak: bakalářská práce. Ostrava: VŠB – technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, katedra mechanické technologie, 2010, 64 s. Vedoucí práce: doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.

Bakalářská práce se zabývá studiem fázového rozhraní kov – sklovitý smaltový povlak. V úvodu jsou popsány vlastnosti, druhy a způsoby výroby smaltových povlaků. Vlastnosti kovových podkladových materiálů a jejich povrchová příprava na aplikaci smaltových povlaků. Dále popisuje děje na fázovém rozhraní kov – smaltový povlak. Praktická část vychází z provedených měření. Zkoumá rozhraní mezi kovem a vrstvami smaltu základního a krycího, včetně rozhraní mezi samotnými vrstvami smaltu. V závěru je uvedeno zhodnocení výsledků naměřených při experimentálních zkouškách.

## **BACHELOR THESIS ANNOTATION**

PUCZOK, P. Study of phasic boundary metal - coating: The Year Projekt. Ostrava: Technical University of Ostrava, Department of mechanical technology, 2010, 64 pages. Head of the project: doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.

The bachelor thesis based on the study of the phasic boundary metal - coating. The introduction describes the characteristics, types and methods of manufacture of vitreous enamel coatings. Underlying properties of metallic materials and their preparation for applying vitreous enamel coatings. And then also describes the events at the phasic bondary metal - vitreous enameled coating. Studied phasic boundary between metal and layers of the basic and covering vitreous enamel layers of metal and vitreous enamel and the sheathing base, including the interface between the vitreous enamel layers themselves. In conclusion stated evaluation results obtained during experimental tests.

|   |           |
|---|-----------|
| <b>SEZNAM POUŽITÝCH ZNAČEK A SYMBOLŮ .....</b>            | <b>9</b>  |
| <b>0. ÚVOD .....</b>                                      | <b>10</b> |
| <b>1. SMALTOVÉ POVLAKY .....</b>                          | <b>11</b> |
| 1.1. FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI .....                           | 11        |
| 1.2. CHEMICKÉ VLASTNOSTI .....                            | 15        |
| 1.3. DRUHY SMALTŮ .....                                   | 16        |
| 1.4. VÝROBA FRIT .....                                    | 17        |
| 1.5. VÝROBA SMALTÉŘSKÉ SUSPENZE – BŘEČKY .....            | 17        |
| 1.6. VÝROBA PRÁŠKOVÝCH SMĚSÍ .....                        | 18        |
| 1.7. NANÁŠENÍ.....  | 18        |
| 1.8. SUŠENÍ A VYPALOVÁNÍ SMALTŮ .....                     | 19        |
| 1.9. VADY VE SKLOVITÉM POVLAKU .....                      | 20        |
| <b>2. PODKLADOVÉ MATERIÁLY .....</b>                      | <b>22</b> |
| 2.1. OCELOVÝ PLECH .....                                  | 22        |
| 2.2. ŠEDÁ LITINA .....                                    | 24        |
| 2.3. NEŽELEZNÉ KOVY - HLINÍK .....                        | 24        |
| 2.4. PŘÍPRAVA POVRCHU MATERIÁLU NA APLIKACI .....         | 24        |
| <b>3. VLASTNOSTI POVRCHU KOVOVÉHO SUBSTRÁTU.....</b>      | <b>26</b> |
| 3.1. MIKROGEOMETRIE POVRCHU .....                         | 26        |
| 3.2. OPTICKÉ VLASTNOSTI POVRCHU .....                     | 27        |
| 3.3. POVRCHOVÉ A MEZIPOVRCHOVÉ NAPĚTÍ.....                | 27        |
| 3.4. OXIDACE.....   | 27        |
| <b>4. FÁZOVÉ ROZHRAŇÍ KOV - SMALT .....</b>               | <b>28</b> |
| 4.1. MECHANISMUS VZNIKU ROZHRAŇÍ .....                    | 28        |
| 4.2. TEORIE KLASTERU – SHLUKU .....                       | 28        |
| 4.3. PŘÍDRŽNOST SYSTÉMU KOV - SMALT .....                 | 29        |
| <b>5. CÍLE.....</b>                                       | <b>30</b> |
| <b>6. NÁVRH METODIKY EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ .....</b>     | <b>31</b> |
| 6.1. MĚŘENÍ DRSNOSTI POVRCHU .....                        | 31        |
| 6.2. MĚŘENÍ TLOUŠŤKY SMALTOVÉHO POVLAKU .....             | 31        |
| 6.3. MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI.....                            | 31        |
| <b>7. PROVEDENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ.....</b>           | <b>32</b> |
| 7.1. PŘÍPRAVA ROZDĚLENÍ A OZNAČENÍ ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ..... | 32        |
| 7.2. POVRCHOVÉ PŘEDÚPRAVY .....                           | 33        |
| 7.3. SMALTOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ.....                    | 34        |
| 7.4. MĚŘENÍ DRSNOSTI POVRCHU .....                        | 34        |
| 7.5. MĚŘENÍ TLOUŠŤKY SMALTOVÉHO POVLAKU .....             | 35        |
| 7.6. MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI.....                            | 35        |
| <b>8. VYHODNOCENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH ZKOUŠEK.....</b>       | <b>37</b> |
| 8.1. VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ TLOUŠŤKY SMALTU .....             | 37        |
| 8.2. VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ DRSNOSTI POVRCHŮ .....            | 38        |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 8.3.       | VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI.....  | 46        |
| 8.4.       | GRAFICKÉ VYHODNOCENÍ MIKROTVRDOSTI KOVU POD POVLAKEM .....                                       | 49        |
| 8.5.       | GRAFICKÉ VYHODNOCENÍ MIKROTVRDOSTI POVLAKŮ SE ZÁKLADNÍM<br>SMALTEM .....                         | 51        |
| 8.6.       | GRAFICKÉ VYHODNOCENÍ MIKROTVRDOSTI POVLAKŮ S VRSTVOU<br>ZÁKLADNÍHO SMALTU A KRYCÍHO SMALTU ..... | 53        |
| 8.7.       | FOTODOKUMENTACE VTISKŮ.....  | 57        |
| <b>9.</b>  | <b>ZÁVĚR.....</b>  | <b>59</b> |
| <b>10.</b> | <b>SEZNAM POUŽITÝCH PRAMENŮ.....</b>   | <b>61</b> |
| <b>11.</b> | <b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>   | <b>63</b> |



## SEZNAM POUŽITÝCH ZNAČEK A SYMBOLŮ

|                |   |       |
|----------------|---|-------|
| A              | Tažnost   | [%]   |
| A <sub>3</sub> | Teplota přeměny železa $\alpha$ na železo $\gamma$  | °C    |
| Hv             | Tvrdost podle Vickerse                              | [MPa] |
| $\bar{H}v$     | Průměrná tvrdost podle Vickerse                     | [MPa] |
| M <sub>g</sub> | Teplota bodu měknutí smaltu                         | °C    |
| pH             | Stupnice kyselosti a zásaditosti                    | -     |
| Re             | Mez kluzu   | [MPa] |
| Rm             | Mez pevnosti v tahu                                 | [MPa] |
| T              | Teplota lázně                                       | °C    |
| T <sub>n</sub> | Teplota neutrálního bodu mechanického napětí smaltu | °C    |
| T <sub>g</sub> | Teplota transformačního bodu smaltu                 | °C    |
| $\alpha$       | Alotropická modifikace železa – ferit               | -     |
| $\gamma$       | Alotropická modifikace železa – austenit            | -     |

## 0. ÚVOD

Smaltování je pokrytí kovu nekovovým anorganickým povlakem na bázi skla, která na povrchu kovu vytvoří nepropustnou celistvou vrstvu.

Do Evropy pronikalo v 5. až 7. století našeho letopočtu z dálného východu a Indie. Známé bylo i ve starověkém Egyptě a používalo se především ke zdobení šperků z mědi. Nejstarším českým použitím smaltu na šperku jsou České korunovační klenoty, konkrétně svatováclavská koruna. Železo – šedá litina, bylo na našem území smaltováno na začátku 19. století, ocel okolo roku 1850. [4]

Dlouhodobá životnost, vysoká odolnost v agresivních prostředích, barevná stálost, stejně tak jako minimalizace obsahu škodlivých látek ve smaltech vedly k postupnému rozšiřování jejich využití. Postupně pronikly do chemického odvětví, kde byla využita inertnost jeho povrchu ve vztahu k chemickým látkám. Ve strojírenském průmyslu se využívá vysoké odolnosti proti abrazi a antikorozních vlastností smaltu. Pro spotřební průmysl byly a jsou smalty používány jako povrchová úprava nádobí, bílé techniky a orientačních cedulí. Architekti používají smaltované plechy na obklady stěn budov a metra.

V dnešní době se smaltují zejména předměty z plechu do tloušťky 2 mm jako vany, nádobí, části spotřebičů, reklamní, orientační a informační tabule. Ze silnostěnného plechu to jsou bojler, výrobní a zásobníkové nádoby. Ze šedé litiny se v malé míře smaltují okrasná umyvadla. Rozšířené je smaltování šperků a dekorativních předmětů. Ve zdravotnictví jsou smalty využívány v dentální oblasti.

Smalt požadované kvality je dosažen po technologickém procesu, jehož součástí je povrchová předúprava kovu, příprava smaltéřské suspenze, její nanesení na kov, vysušení a vypalování. Během vypalování vzniká kompozit kov – smalt.

Vývoj se v současnosti ubírá k výrobě smaltů pro použití ve zdravotnictví. Dále je neustále zkoumán vliv jednotlivých složek smaltéřské suspenze na výsledné vlastnosti smaltového povlaku.

# 1. SMALTOVÉ POVLAKY

## **DEFINICE**

Smalt je v zásadě sklo komplikovaného chemického složení nanášené na kovový podklad. Po tepelném zpracování – natavení vzniká povlak.

Základní složku struktury skla tvoří tetraedr oxidu křemičitého  $\text{SiO}_4$ . Poměr obsahu oxidu křemičitého a ostatních oxidů – hlavně alkalických, určuje aplikační a výsledné funkční vlastnosti smaltů.

## 1.1. FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI

Během smaltování probíhají fyzikálně – chemické reakce řízené přenosem tepla a vytváří se složený sklokeramický materiál s novými fyzikálními vlastnostmi. Tento systém kov – smalt můžeme zařadit mezi kompozity, které spojují plastické vlastnosti kovu s antikorozními vlastnostmi skel.

## **CELISTVOST SMALTOVÉHO POVLAKU**

Celistvost smaltového povlaku je důležitým předpokladem funkčních vlastností smaltu, především protikorozní odolnosti. Závisí na schopnosti smaltu vytvořit celistvý povlak na podkladovém materiálu během natavování. [2]

## **PŘÍDRŽNOST SMALTU KE KOVU**

Pro vznik systému kov – smalt je důležité dokonalé a trvalé spojení sklovité fáze s kovovým podkladem, jehož podstatou jsou fyzikálně chemické reakce na fázovém rozhraní. Vhodně zvolenými materiály a technologickými postupy se dosahuje žádoucí přídržnosti, která se dále kontroluje ohybovou zkouškou, na odolnost proti mechanickému nárazu a zkouškou protlačováním kovového vrchlíku.

## **MECHANICKÉ VLASTNOSTI SMALTŮ**

Sklovité materiály jsou charakteristické nízkou úrovní lomové houževnatosti s pevností v tahu 70 – 90 MPa a v tlaku 700 – 1300 MPa.

## **HUSTOTA**

Hustota běžných typů smaltových povlaků je srovnatelná s hustotou skel a činí  $2,4 - 2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , u olovnatých smaltů až  $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Je ovlivněna hlavně hustotou dané sklovité frity nebo soustavy frit. Stanovuje se pyknometricky.

## TLOUŠŤKA POVLAKU

Tloušťka povlaku je stanovena normami. Měří se přístroji pracujícími na elektromagnetickém principu minimálně na třech místech zkoušené plochy.

## PEVNOST V TAHU A TLAKU

Pevnost v tahu je u smaltů podstatně nižší než v tlaku a činí pouze 70 – 90 MPa, zatímco pevnost v tlaku dosahuje hodnot 700 – 1300 MPa. Tedy pevnost smaltových povlaků v tahu je asi 5x menší než pevnost v tahu u oceli. Ovšem smaltovaný plech s dostatečnou celistvostí a přidržitostí smaltu posuzujeme jako jednotný systém – mechanické vlastnosti smaltu se neuplatňují izolovaně a závisí na poměru tloušťky smaltu k tloušťce podkladového kovu. [2]

## PRUŽNOST

Modul pružnosti v tahu je u smaltu zhruba 3x menší než u oceli a závisí na pevnosti smaltu v tahu. Mez pružnosti je nízká. V porovnání s kovy je sklo křehké, ale v porovnání s keramickými materiály je pružnější. K porovnání mechanických vlastností sklovitých povlaků se uvádí hodnota poměru modulu pružnosti k pevnosti v tahu. [2]

## ODOLNOST PROTI MECHANICKÉMU NÁRAZU

Odolnost proti mechanickému nárazu je schopnost smaltového povlaku odolávat vůči nárazům než dojde k porušení systému kov – smalt, které se projeví odprýskáním smaltu od kovu. „Stanovuje se jako hodnota kinetické energie, při působení které smalt ještě zůstává celistvý.“ [2] Předepsaná hodnota kinetické energie pro spotřební zboží a úder kulovým vrchlíkem je 0,3 J.

## MECHANICKÉ NAPĚTÍ V SYSTÉMU KOV – SMALT

Mechanické napětí v systému kov – smalt vzniká v důsledku rozdílných fyzikálních vlastností podkladového kovu a smaltu. Jedná se především o rozdílné teplotní roztažnosti a modul pružnosti. Při pokojové teplotě je ve smaltu tlakové napětí, které se zvyšováním teploty zmenšuje až do teploty neutrálního bodu  $T_n$  při kterém je nulové napětí. Po dalším zvýšení teploty vznikne tahové napětí, které dosáhne maxima při transformační teplotě  $T_g$ . S dalším zvyšováním teploty tahové napětí ve smaltu klesá až do bodu měknutí smaltu  $M_g$ , kdy je nulové. Velikost napětí se zjišťuje pomocí měření průhybů smaltovaných ocelových pásků. Ty po vyhodnocení křivek závislosti napětí (průhybů) na teplotě udávají informace o vlastnostech zkoušených vzorků [2]:

- Odolnosti proti náhlým změnám teploty – zvyšuje se s teplotou  $T_n$
- Vypalovací teplotě smaltu

- Z velikosti napětí v tlaku při teplotě 20 °C lze určovat smaltovatelnost konvexních ploch o malém poloměru zakřivení – se zvyšujícím se napětím v tlaku roste pravděpodobnost, že smalt při nízkých teplotách odprýská
- Z hodnoty maximálního napětí v tahu lze usuzovat, který typ vícevrstvého smaltu má větší sklon k vzniku vad nazývaných linky
- Z křivek napětí systému kov – smalt je možné posoudit koeficient teplotní roztažnosti, elastické vlastnosti povlaku, interval jeho měknutí a částečně chemickou odolnost

## TVRDOST SMALTU

Podle Mohsovy stupnice je tvrdost smaltů mezi 5. stupněm a 7. stupněm. Závisí zejména na chemickém složení frity. Roste s množstvím obsahu oxidu křemičitého ve fritě. Ve srovnání s běžnou ocelí je smalt 5x tvrdší. Tvrdost se měří tvrdoměrem, například podle Vickerse.

## ODOLNOST PROTI ABRAZI

Stupeň abraze se odvíjí od chemického složení frity a od přísad použitých pro přípravu suspenze, od tloušťky povlaku a stupni jejího vypálení. Odolnost smaltu proti abrazi je větší než u ocele a zkouší se v závislosti na konkrétním funkčním použití daného povrchu.

## **TEPELNÉ VLASTNOSTI SMALTŮ**

### TEPELNÁ VODIVOST

Tepelná vodivost smaltů je nízká. Její hodnota je závislá na tloušťce a složení povlaku a na množství pórů v povlaku.

### TEPELNÁ ROZTAŽNOST

Tepelná roztažnost je důležitou vlastností smaltů, kterou je třeba přizpůsobit tepelné roztažnosti podkladových kovů tak, aby v smaltovém povlaku převládaly tlakové napětí. To znamená, že tepelná roztažnost smaltu musí být nižší než tepelná roztažnost podkladového kovu.

## ODOLNOST PROTI VYSOKÝM A NÍZKÝM TEPLITÁM

Rozsah teplot, kterým smalty v závislosti od jeho složení a teplotě měknutí běžně odolávají je - 50 °C až 500 °C. Speciální žáruvzdor né smalty odolávají teplotám až 1000 °C.

## ODOLNOST PROTI NÁHLÝM ZMĚNÁM TEPLITY

Odolnost proti náhlým změnám teploty je důležitým kvalitativním hlediskem a často může rozhodovat o životnosti výrobku. Kromě fyzikálních vlastností podkladového kovu a aplikovaného smaltu má na tuto odolnost vliv i tvar nasmlatovaného povrchu.

## **OPTICKÉ VLASTNOSTI SMALTŮ**

### BAREVNÁ CHARAKTERISTIKA SMALTŮ

Smalty lze barevně tónovat prakticky v neomezené míře přísadami barvicích oxidů při tavbě frity, nebo během mletí suspenze.

### ZÁKAL SMALTU

Pomocí přísad – kaliv je dosahován zákal smaltu. Například pro smalty pastelových odstínů na nádobí se používá oxid titaničitý.

### LESK SMALTU

Stupeň lesku smaltu je závislý od chemického složení a stupně vypálení smaltu. Rozlišují se tři stupně:

- Lesklý
- Polomatový
- Matový

## **ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI**

Vysoká izolační schopnost a velký měrný elektrický odpor smaltů otevírá prostor pro jejich využití v elektronice.

## 1.2. CHEMICKÉ VLASTNOSTI

Vysoká chemická odolnost se řadí mezi žádoucí vlastnosti smaltů. Chemická odolnost proti kyselinám je rozdělená do tří skupin:

- smalty s vysokou chemickou odolností (pro chemické aparatury)
- smalty se střední chemickou odolností (varné nádobí, bojler, architektura)
- smalty pro běžné spotřební zboží (není požadována zvýšená chemická odolnost)

### ***ODOLNOST SMALTŮ V KYSELÉM PROSTŘEDÍ***

Odolnost proti roztokům minerálních kyselin závisí na schopnosti hydrolýzy a rozpustnosti součástí smaltů. Odolnost v kyselém prostředí zvyšují  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{LiO}_2$ .

### ***ODOLNOST SMALTŮ V ALKALICKÉM PROSTŘEDÍ***

Alkalické roztoky napadají strukturní mříž tvořenou tetraedry  $\text{SiO}_4$  a štěpí ji. V důsledku toho smalt přechází do roztoku. Odolnost v alkalickém prostředí prokázaly smalty na bázi nízkosilikátových skel.

### ***ODOLNOST SMALTŮ V PROSTŘEDÍ HORKÉ VODY A PÁRY***

V tomto prostředí vykazují velkou odolnost smalty odolávající kyselému a alkalickému prostředí. Pitná a užitková voda působí na smalt méně agresivně než voda destilovaná.

### ***ODOLNOST SMALTŮ V AGRESÍVNÍCH ATMOSFÉRÁCH***

Atmosférické korozi odolávají smalty velmi dobře, obzvláště obsahují – li ve sklovité fázi určitý podíl krystalické fáze.

### ***SMALTY ŽÁRUVZDORNÉ***

Žáruvzdorné smalty tvoří skupinu povlaků s vysokou chemickou odolností při teplotách až 1000 °C. Pro přípravu frity a suspenze se používají materiály s velkým podílem žáruvzdorných oxidů a s velmi malým obsahem dalších modifikátorů.

### ***ODOLNOST SMALTŮ PROTI ROZTOKŮM PRACÍCH PRÁŠKŮ***

Odolnost proti roztokům pracích prášků se využívá zejména u smaltovaných částí praček, van a dřezů.





- smalty transparentní –

vyrábí se z transparentních frit. Jejich optické vlastnosti se upravují během mletí suspenzí přísadami barvicích oxidů nebo kaliv. Vznikají intenzivní barvy (červené, oranžové), smalty s vysokým leskem (dekorativní účely), smalty matové a polomatové (architektonické účely).

## PŘÍMÉ SMALTY – JEDNOVRSTVÉ

Jedná se o speciální typ základních nebo krycích smaltů, které mají složení frity upraveno tak, aby při přímém nanášení na plech bylo dosaženo dostatečné přidržitelnosti s podkladem a zároveň bylo dosaženo požadovaných funkčních a kvalitativních vlastností.

### **SMALTY NA ŠEDOU LITINU**

litina se smaltuje:

- dvouvrstvým systémem - základní smalty  
- krycí smalty
- jednovrstvým systémem - přímé smalty
- pudrováním - na litinu ohřátou na smaltovací teplotu 800 °C až 900 °C se nanáší smaltovací prášek.

## 1.4. VÝROBA FRIT

Výroba smaltářských frit začíná formulací požadovaných funkčních a technologických vlastností smaltového povlaku. Pro ně se určí potřebné chemické složení a určí se příslušné množství jednotlivých surovin. Hlavní součásti směsi jsou křemen, uhličitan sodný, živce, tetraboritan sodný, a další oxidy a uhličitany kovů. Směs surovin, tak zvaný kmen se následně promíchá v homogenizátorech a dále se dopraví do tavicí pece, kde se taví při teplotách 1150 °C až 1350 °C. Po vlastním vytavení probíhá proces čeření a homogenizace, při kterých probíhá odstraňování plynů z lázně a homogenizace složení lázně. Následuje fritování, to znamená prudké ochlazení vléváním taveniny do studené vody, kdy vznikají granulky, nebo lití mezi ocelové vodou chlazené válce, kdy vzniknou šupinky. Usušená frit se balí do pytlů.

## 1.5. VÝROBA SMALTĚŘSKÉ SUSPENZE – BŘEČKY

Cílem je výroba suspenze – břečky, která při různých metodách nanášení vytvoří rovnoměrnou vrstvu, která po vysušení a vypálení vytvoří povlak požadovaných

vlastností. K výrobě suspenze se používá frit. Dalšími přísadami jsou mletý křemen, barviva, kaliva a potřebné speciální přísady určující vlastnosti smaltu. Jíly a betonity vytvářejí v disperzním vodním prostředí potřebné reologické vlastnosti suspenze.

Po navážení se suroviny melou v kulových mlýnech s keramickou vyzdívkou do dosažení stanovené jemnosti, hustoty, doby tečení, hmotnosti nánosu nebo plastické viskozity.

## **1.6. VÝROBA PRÁŠKOVÝCH SMĚSÍ**

Výroba práškových smaltů probíhá za sucha v kulových mlýnech s keramickou vyzdívkou. Rozemletá směs - frit spolu s přísadami, se používá na výrobu smaltéřských pudrů.

Smaltéřské prášky určené pro nanášení v elektrostatickém poli vysokého napětí se melou ve vibračních mlýnech, po následném obalení dielektrikem se vytvrzují při teplotě cca 200 °C.

## **1.7. NANÁŠENÍ**

### ***NANÁŠENÍ ZA MOKRA – STÉKACÍ METODY***

Jedná se o nejstarší metody nanášení s malou spotřebou suspenze. Metody:

- máčení
- polévání
- vakuové nanášení

### ***NANÁŠENÍ ZA MOKRA – STŘÍKACÍ METODY***

Výsledná kvalita smaltového povlaku závisí u této stříkací metody od rovnoměrnosti pokrytí výrobku. Spotřebu suspenze zvyšují ztráty rozptylem. Metody:

- ruční stříkání
- automatické stříkání
- elektrostatické stříkání

## **NANÁŠENÍ ZA SUCHA – PO PŘEDEHŘÁTÍ**

Na předeřáté do cca 900 °C, většinou litinové výrobky se nanese práškový smalt, který se nataví a v kapalně fázi spojí. Velká spotřeba energie i smaltu. Metody:

- sypáním
- fluidizací

## **NANÁŠENÍ PRÁŠKOVÝCH SMALTŮ V ELEKTRICKÉM POLI**

Tato metoda umožňuje nanést na tenkou vrstvu základního smaltu vrchní vrstvu a poté provést vypálení obou vrstev najednou. Další výhodou je možnost vypalování okamžitě po nanesení prášku. Nevýhodou je malá pevnost vytvořené práškové vrstvy a tudíž omezené možnosti manipulace.

## **1.8. SUŠENÍ A VYPALOVÁNÍ SMALTŮ**

### **SUŠENÍ**

Sušení se zařazuje po nanášení mokrých smaltových směsí, k odstranění vody z těchto směsí, která by při vypalování narušovala smaltovou vrstvu a pecní atmosféru. Rychlost vysušování nesmí překročit možnosti difúze vlhkosti dané vrstvy. Po jejím překročení je nebezpečí vzniku trhlin ve vysušovaném povrchu. Vysušenému povrchu se říká biskvit. Metody:

- Sušení na vzduchu - riziko povrchové koroze kovu se potlačuje vytvořením niklové vrstvy v průběhu přípravy k smaltování
- Sušení v sušárnách - teplým vzduchem 60 °C až 130 °C p ři 15 min. až 20 min.  
- infračerveným zářením 3 min. až 5 min.

### **VYPALOVÁNÍ**

Vypalování je tepelnou operací, během které vznikne požadovaný sklovitý smaltový povlak na kovovém podkladu. Vypalovací podmínky se určují:

- vypalovací teplotou - minimální teplota pro ukončení všech reakcí vedoucích k vytvoření žádoucího smaltového povlaku

- vypalovací interval - maximální rozdíl teplot, při kterých vzniknou požadované vlastnosti smaltu
- vypalovací doba - nejkratší doba pro ukončení všech reakcí vedoucích k vytvoření žádoucího smaltovaného povlaku

Vypalovací teplota a vypalovací interval závisí na konkrétní smaltovací směsi, vypalovací doba závisí na tvaru a velikosti konkrétního výrobku a použité vypalovací peci. Vlastní vypalování probíhá v komorových nebo tunelových pecích.

## 1.9. VADY VE SKLOVITÉM POVLAKU

Vady ve smaltovém povlaku mohou vzniknout nedodržením předepsané technologie anebo její nevhodnou volbou. Výběrem nevhodného podkladového materiálu, nebo nevhodného druhu smaltu. Rozlišují se tyto vady:

### ***RYBÍ ŠUPINA***

Tato vada se projevuje tak, že na smaltovaném povrchu odprýskávají jeho části v podobě šupin. Hlavní příčina je přisuzována vodíku (přítomnému v kovu, břechce a v pecní atmosféře), který během vypalování neoddifunduje a po ochlazení soustavy kov – smalt se vylučuje v molekulární podobě za podstatného zvětšení objemu a vzniku pnutí s následným odprýsknutím.

### ***NEDOSTATEČNÁ PŘÍDRŽNOST – ODPRÝSKÁVÁNÍ SMALTU***

Tato vada vzniká z jiných důvodů než rybí šupiny. Příčiny jsou v nedostatečné čistotě podkladu, velká tloušťka nánosu suspenze a chyby při vypalování.

### ***POMERANČOVÁ KŮRA***

Jedná se o zvlnění povlaku bez porušení celistvosti. Může být způsobeno už během nanášení suspenze stříkáním a to malou vzdáleností pistole od předmětu, vysokým tlakem vzduchu při stříkání, velkou hmotností nanesené vrstvy nebo nedopálením.

### ***BUBLINKY***

Tvoří je unikající plyny.

## ***KRÁTERY***

Krátery tvoří prohloubeniny kruhového tvaru. Mívají vyvýšené okraje a jejich hloubka může dosahovat až ke kovu – v tom případě narušují celistvost povrchu. Jsou pozůstatkem po bublinkách.

## ***PÓRY***

Jedná se o necelistvosti vzniklé během natavování suspenze z poruch v kovech a chyb v předúpravě.

## ***VPICHY***

Vpichy jsou jemné póry na povrchu.

## 2. PODKLADOVÉ MATERIÁLY

Podkladové materiály používané pro smaltování jsou:

- Ocelový plech
- Šedá litina
- Neželezné kovy

### 2.1. OCELOVÝ PLECH

Ocelové plechy ke smaltování musí splnit podmínky a požadavky kladené na technologii vytvoření souvislého povlaku. Musí obsahovat minimální množství nežádoucích příměsí, nekovových vměstků a plynů. Veškeré doprovodné a legující prvky musí být rozložené rovnoměrně a množství defektů musí být minimální. [3]

Těmto požadavkům nejlépe vyhovují plechy z nízkouhlíkové neuklidněné oceli třídy 11. Dále pak plechy válcované za studena, vyrobené z kontinuálně odlévané oceli a plechy válcované za tepla rovněž vyrobené z kontinuálně odlévané oceli. [1]

Tyto plechy musí být odolné proti deformaci za tepla, dobře svařitelné, mořitelné, s hladkým povrchem bez zaválcovaných nečistot a bez sklonu k tvorbě vodíkových vad.

Za účelem dosažení vysoké korozní a žáruvzdorné odolnosti systému kov – smalt se smaltují i oceli třídy 17.

#### ***METALOGRAFICKÁ STRUKTURA OCELOVÝCH PLECHŮ K SMALTOVÁNÍ***

U plechů vhodných pro smaltování by obsah uhlíku neměl překročit hodnotu 0,1 % s mikrostrukturou tvořenou feritem a cementitem. „Z hlediska smaltovatelnosti je nejvhodnější homogenní feritická struktura s rovnoměrně vyloučeným globulárním cementitem v základní feritické matici bez podpovrchových hnízd perlitu.“ [1]

#### ***VLIV JEDNOTLIVÝCH PRVKŮ NA SMALTOVATELNOST OCELI***

##### **UHLÍK**

Hodnota obsahu uhlíku by neměla překročit 0,1 %. Rostoucí obsah uhlíku snižuje teplotu alotropické přeměny železa  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ , což vede k objemovým změnám a deformacím výrobku během ohřevu a ochlazování. Probíhající reakce uhlíku s kyslíkem na rozhraní kov – smalt vedou ke vzniku plynů a ty způsobují vady v povlacích.

## MANGAN

Množství manganu v smaltovatelných ocelích přímo neovlivňuje kvalitu smaltovaného povlaku, ale nad 0,2 % zhoršuje mořitelnost a rychlost oxidace ve vysokých teplotách.

## SÍRA

Pokud překročí hodnotu 0,03 % až 0,04 %, stává se zdrojem vad po vypalování, jelikož sulfidy zachycují vodík.

## FOSFOR

Působí negativně na mořitelnost oceli. Není škodlivý do obsahu 0,3 % až 0,4 %. Zvyšuje teplotu  $A_3$ , snižuje deformaci během vypalování.

## MĚĎ

Při obsahu nad 0,1 % zmenšuje rozpustnost vodíku, což vede k tvorbě vodíkových vad. Zhoršuje mořitelnost.

## HLINÍK

Obsah 0,003 % až 0,01 % zvyšuje odolnost proti stárnutí oceli, zjemňuje zrna a zlepšuje tvárnost a tažnost.

## TITAN

Má příznivý vliv na zvýšení teploty  $A_3$ , zmenšuje množství rozpuštěného vodíku v oceli tedy snižuje množství vodíkových vad.

## NIKL

Snižuje tvorbu rybích šupin.

## CHROM

Pasivuje ocel. Od 0,3 % vyžaduje pomalejší ohřev, nebo oxidační žíhání. Nad 0,5 % způsobuje při smaltování potíže.

## 2.2. ŠEDÁ LITINA

Šedá litina vhodná ke smaltování musí mít perlitickou základní strukturu, která se v průběhu tepelného zpracování mění na feritickou strukturu s rovnoměrně rozloženým lamelárním grafitem. Dále musí být bez pórů, trhlin a dalších necelistvostí. Po otryskání musí vykazovat středně drsný rovnoměrný povrch. [3]

## 2.3. NEŽELEZNÉ KOVY - HLINÍK

Hliník o minimální čistotě 99,5 % a chemické předúpravě odmašťováním a mořením lze smaltovat obvyklými způsoby. Smaltování slitin hliníku se provádí po předúpravě fosfátováním. Vypalovací teplota suspenzí je snížena na 500 °C až 550 °C z důvodu nízkého bodu tání hliníku a jeho slitin.

## 2.4. PŘÍPRAVA POVRCHU MATERIÁLU NA APLIKACI

Pro vytvoření vhodných adhezních podmínek se před smaltování zařazují operace na odstranění nečistot a zdrsňení povrchu. Kvalita provedení a vhodný výběr těchto operací určuje jakost spojení systému kov – povlak a celistvost povlaku.

### **CHEMICKÁ POVRCHOVÁ PŘÍPRAVA**

Chemická povrchová příprava se aplikuje na plechy do tloušťky 3 mm. Mezi hlavní, níže uvedené chemické operace se řadí pomocné – oplachy teplou a studenou vodou.

### **ODMAŠŤOVÁNÍ**

Velice důležitá operace zbavující povrch výrobku mastnot a olejů nejčastěji v alkalických 5 % až 10 % vodních roztocích. Koncentrace, teplota a doba pobytu v lázni se řídí stupněm znečištění a způsobem pohybu v lázni.

### **MOŘENÍ**

Moření zajišťuje rozpouštění okují, rzi a dále se při něm vytvoří potřebný reliéf povrchu. Mořením zdrsňený povrch se vyznačuje větší kontaktní plochou podkladového kovu, která zvyšuje přídržnost systému kov – povlak. Povrch zbavený okují a rzi přispívá k rovnoměrně probíhající reakci mezi suspenzí a kovem. Doba moření se pohybuje v jednotkách minut při teplotách 50 °C až 70 °C.



## NIKLOVÁNÍ

Další operací bývá niklování, při které vytvořený povlak niklu vytváří přídržnou vrstvu přímých smaltů s tloušťkou vrstvy od  $0,7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  do  $1,2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ . Při dvouvrstvém smaltování se může aplikovat vrstva stabilizující povrch kovu o tloušťce  $0,4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  až  $0,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  před základní vrstvou smaltu.

## NEUTRALIZACE

Tato operace neutralizuje zbytky kyselin po moření zředěnými roztoky solí alkalických kovů. Operace probíhá po dobu 3 min. až 5 min. při teplotách  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a koncentraci  $\text{Na}_2\text{O}$  0,2 % až 0,3 %. U nanášení suchých práškových suspenzí je třeba dbát na důsledné opláchnutí neutralizačního roztoku, jinak jeho zbytky způsobí po reakci se smaltem vznik vad na povrchu.

## ***MECHANICKÁ POVRCHOVÁ PŘÍPRAVA***

U šedé litiny a tlustostěnných ocelových plechů o tloušťkách nad 3 mm je pro vytvoření vhodných adhezních podmínek používána i mechanická povrchová příprava, která povrch očistí od mastnot, okují, rzi a zbytků formovacích hmot. Během čištění abrazivními materiály (ocelová drť, granulát, litinová drť, sekaný drát, syntetický korund) se povrch současně zdrsňuje.

### 3. VLASTNOSTI POVRCHU KOVOVÉHO SUBSTRÁTU

Vlastnosti povrchu, který ohraničuje předmět z kovového substrátu jsou jiné, než vlastnosti substrátu uvnitř předmětu. Tento jev je způsoben porušenou rovnováhou sil povrchových atomů, kterým chybí část sousedů (sousedních atomů, které má atom uvnitř předmětu). Meziatomové síly na povrchu jsou větší než uvnitř předmětu. Tato nerovnováha sil povrchových atomů vede ke změně geometrie rozložení atomů. Počet chybějících sousedů závisí na orientaci krystalografické mřížky substrátu vůči povrchu.

Atomy povrchových vrstev mají nenasycené vazby směrem do vnějšího okolí a reagují s atomy a molekulami látek, které je obklopují ve snaze obnovit rovnováhu sil – dochází k adsorpci okolních částic. Probíhají procesy:

#### ***FYZIOSORPCE***

Během fyzikální adsorpce dochází k vzniku více vrstev na povrchu bez zániku původních vazeb, změnou meziatomových vzdáleností nebo změnou mezivazebních úhlů.

#### ***CHEMISORPCE***

Během chemické adsorpce mezi atomy kovu a okolí dochází k rozpadu původních molekul a vzniku nové mononukleární vrstvy chemicky vázané na povrchu bez vzniku oxidů. Proces chemisorpce probíhá jen mezi nejbližšími sousedy. Na takovém vrstvě ještě může vzniknout vrstva adsorbována fyzikálně.

#### ***INKORPORACE***

Pronikání adsorbovaných částic z povrchu do podpovrchových vrstev.

#### ***ABSORPCE***

Pronikání adsorbovaných částic z povrchu do podpovrchových vrstev pod oblast inkorporace.

#### 3.1. MIKROGEOMETRIE POVRCHU

Geometrické aspekty povrchu záleží jednak na orientaci krystalografické mřížky substrátu vůči povrchu ale vznikají i při samotné výrobě povrchu v důsledku působení vnějších sil. Druhy nerovností:

- makronerovnosti – trhliny, náhodné nerovnosti
- vlnitost povrchu – periodicky se opakující nerovnost (v důsledku chvění stroje)
- mikronerovnosti (drsnot povrchu) – pravidelně se opakující nerovnost
- ultramikronerovnosti – nerovnosti krystalografické mřížky na povrchu

Každá mechanická příprava povrchu ovlivňuje i krystalografickou mřížku do hloubky. Povrchová vrstva je polykrystalická - dezorientovaná, pod ní je vrstva polykrystalická – orientovaná a pod ní je vrstva přechodu orientovaných krystalů v neporušený kov.

### **3.2. OPTICKÉ VLASTNOSTI POVRCHU**

Elektromagnetické vlnění dopadající na povrch se od něj částečně odrazí, částečně prochází tělesem a částečně je tělesem pohlcováno. Vlnová délka se odrazem a lomem nemění. Jelikož kovy propouštějí elektromagnetické vlnění jen v tenkých vrstvách, záření částečně procházející tělesem lze zanedbat. Odraz světla na opticky hladkých plochách (nepravidelnosti a nerovnosti jsou min. o řád menší, než nejkratší vlnová délka) je v zásadě nezkreslený. Na reálném povrchu ovlivněném jeho mikrogeometrií a nečistotami je odraz těmito aspekty deformovaný. Barevné podání závisí na lomu paprsku bílého světla na rozhraní povrchu.

### **3.3. POVRCHOVÉ A MEZIPOVRCHOVÉ NAPĚTÍ**

Na rozdíl od molekuly uvnitř substrátu, která má všechny sousedy a tudíž síly na ni působící jsou v rovnováze, molekule na povrchu chybí část sousedů a výslednice mezimolekulárních sil na ni působících směřuje od povrchu dovnitř substrátu kolmo k tečné rovině tohoto povrchu. Mezimolekulové síly mají malý dosah, proto se tento tlak projevuje jen v tenké povrchové vrstvě. Pro zvětšení plochy je třeba přemístit molekuly z vnitřku substrátu k jeho povrchu. Molekula při tom vykoná práci, která zvětší energii povrchu. Molekuly adsorbované na povrchu tuhé fáze snižují povrchové napětí. Povrchovým napětím je specifikováno rozhraní substrátu s atmosférou. Mezipovrchovým napětím je specifikováno rozhraní mezi zkoumanými substráty a materiály.

### **3.4. OXIDACE**

Během čistění povrchu dojde k odstranění atomů mřížky v povrchové vrstvě. Takový povrch se stane aktivní a začne reagovat s okolním prostředím. Ve snaze obnovit původní rovnováhu zbylé atomy mřížky vážou atomy z okolního prostředí, nastává proces chemické přeměny kovu – oxidace. Typ oxidu, který vznikne, záleží na teplotě a tlaku. Rychlost reakcí záleží i na drsnosti povrchu. Drsnější povrch má větší plochu a rychleji probíhající oxidaci.

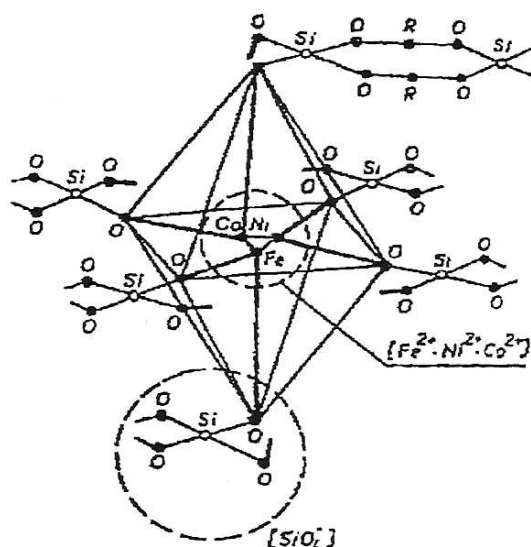
## 4. FÁZOVÉ ROZHRAŇÍ KOV - SMALT

### 4.1. MECHANISMUS VZNIKU ROZHRAŇÍ

Pro vznik systému kov – smalt je důležité dokonalé a trvalé spojení sklovité fáze s kovovým podkladem, které je realizováno vytvořením přídržnosti nataveným povlakem. Podstatou tohoto procesu jsou fyzikálně – chemické reakce na fázovém rozhraní kov – smalt během tepelného zpracování, kdy se ionty  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  přesouvají v tavenině smaltu na fázové rozhraní, kde probíhá jejich redukce za vzniku slitin kobaltu a niklu se železem. Povrch kovu při tom nesouměrně pokrývají oblasti s vrtvičkou Co nebo Ni, vedle kterých je kov v přímém styku s taveninou. V místech styku kovu s taveninou smaltu dochází k anodickému rozpouštění kovu elektropozitivnějším kobaltem a niklem obsaženým v tavenině, která působí jako elektrolyt. Na takto naleptaném kovu vzniká členitý povrch rozhraní, který zvětšuje styčnou plochu systému kov – smalt. Porézní vrstva smaltu – biskvit, umožňuje až do teplot okolo 600 °C difúzi kyslíku z pecní atmosféry k povrchu kovu, který oxiduje za vzniku směsi oxidů  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Se zvyšující se teplotou se tyto oxidy rozpouštějí v tavenině až do jejího nasycení. Stupeň nasycení taveniny oxidy železa závisí na chemickém složení smaltu. [2]

### 4.2. TEORIE KLASTERU – SHLUKU

Řada vypracovaných teorií o vzniku rozhraní a vazeb systému kov – smalt nedává úplné vysvětlení probíhajících pochodů. Velice komplexní vysvětlení podává teorie vzniku přídržnosti smaltu s kovem na základě vytvoření přechodového adhezního sklokeramického komplexu adhezního typu.



Obr. č. 1 Model sklokeramického klusterového komplexu v oktaedrické symetrii.

Trigonální uspořádání centrálního iontu. [1]

Během experimentů bylo zjištěno, že vrstva roztaveného smaltu obsahující  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vytváří ligandové vazby koordinující se s přechodovými kovy Co, Ni, Fe, Cu, Mo, Mn za vzniku sklometalických klusterových komplexů s koordinační vazbou vytvářející spojovací mezivrstvu na rozhraní systému kov – smalt s předpokladem polykrystalické struktury. Ve středu klasteru je několik iontů přechodových kovů. Mezi nimi jsou vytvořené delokalizované vazby kov – kov s trigonální, tetraedrickou nebo oktaedrickou uspořádaností atomů. Rozštěpené orbitální energetické hladiny iontů přídržných kovů sklovité fáze se lineárně kombinují s elektronovými orbitály iontů složek sklovité fáze za vzniku molekulárních orbitálů polynukleárního klustrového komplexu. Přídržnost zajišťují kovy přechodové skupiny Co, Ni, Fe, Cu, Mo, Mn. Vzniku přídržnosti napomáhají  $\text{Fe}_3\text{C}$  a kyslík při vývinu  $\text{Fe}^{2+}$  a oxidu uhelnatého. Oxid  $\text{FeO}$  rozpuštěný ve smaltu reaguje oxidem uhelnatým za vzniku aktivního nascentního  $\text{Fe}^{2+}$ . [1]

#### 4.3. PŘÍDRŽNOST SYSTÉMU KOV - SMALT

Při zkoumání přídržnosti a celistvosti systému kov – sklovitý smaltový povlak je nutné vycházet z charakteru posuzovaných materiálů a použité technologie vytváření povlaků. Přídržnost systému kov – povlak je vysvětlována především reakcí iontů  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  přítomných ve fritě. Kromě  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MoO}_3$  a  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nejsou k dispozici oxidy zabezpečující dostatečnou přídržnost systému kov – smalt. Pozitivní vliv těchto oxidů spočívá v ovlivnění reologických vlastností a smáčivosti taveninou. Přídržnost je dále závislá na tloušťce smaltu, poměru tloušťky smaltu k tloušťce plechu, správné materiálové volbě systému kov – smalt a na konstrukci výrobku.

##### ***ZKOUŠENÍ A HODNOCENÍ PŘÍDRŽNOSTI:***

- odolnost proti mechanickému nárazu – vizuálním hodnocením poškozeného místa a hodnota kinetické energie, při které ještě smalt zůstane celistvý
- protlačování kovového vrchlíku – vizuální hodnocení deformovaného místa, nebo měření elektrické vodivosti deformovaného místa
- ohybové zkoušky – vizuální kontrola místa ohybu

## 5. CÍLE

Mým cílem je zjištění mikrotvrdosti fázového rozhraní kov – smalt základní, smalt základní – smalt krycí a mikrotvrdosti povrchů smaltů, na jejichž výrobu byly použity smalty s jílem a smalty s kaolínem. Dále zjištění vlivu tepelné operace, potřebné k vypálení krycího smaltu, na mikrotvrdost podkladového kovu, fázového rozhraní kov – smalt základní a samotného základního smaltu.

## 6. NÁVRH METODIKY EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ

V rámci experimentu bylo provedeno následující hodnocení systému kov – sklovitý smaltový povlak:

1. Měření drsnosti povrchu smaltu přístrojem Surftest 301 dle ČSN EN ISO 4287
2. Měření tloušťky smaltového povlaku přístrojem ELCOMETER 456 dle ČSN EN ISO 2808
3. Měření mikrotvrdosti podkladového kovu, fázových rozhraní a smaltových povlaků
4. Fotodokumentace

### 6.1. MĚŘENÍ DRSNOSTI POVRCHU

Měření drsnosti povrchu zkušebních vzorků bylo provedeno pomocí drsnoměru Mitutoyo Surftest 301. Jedná se o dotykový profiloměr, který po vložení měřeného vzorku provede přenesení profilu povrchu do grafu. Drsnost byla měřená na jedné straně vzorku na délce 4mm.

### 6.2. MĚŘENÍ TLOUŠŤKY SMALTOVÉHO POVLAKU

Měření tloušťky smaltového povlaku na zkušebních vzorcích bylo provedeno pomocí elektronického měřicího přístroje Elcometer 456. Přístroj přijímá elektromagnetické vlny od kovového povrchu. Po jeho přiložení na povrch zkušebního vzorku získáme hodnotu tloušťky vrstvy povlaku, která se zobrazí na displeji. Tato metoda je zahrnuta pod normou ČSN EN ISO 2808. Na každém vzorku bylo provedeno 10 měření – 5 na každé straně, ze kterých byla vypočítána průměrná hodnota.

### 6.3. MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI

K měření mikrotvrdosti podle Vickerse byl použit automatický mikrotvrdoměr Leco AMH 43 Automatic. K měření byl jako intendor použit čtyřboký diamantový jehlan s vrcholovým úhlem  $136^\circ$ . Zatížení intendoru při měření silou 1 N (100 g). Mikrotvrdoměr po vložení vzorku a označení místa vpichu provede automaticky vpich intendoru a odečet mikrotvrdosti  $Hv_{0,1}$ .

Na každém vzorku byly provedeny 2 vpichy v jednotlivých strukturách a rozhraních. To znamená 2 vpichy v podkladovém kovu, 2 ve fázovém rozhraní kov – smalt základní, 2 v základním smaltu. A pokud měl vzorek i vrstvu krycího smaltu, následovaly 2 vpichy do fázového rozhraní smalt základní – smalt krycí a 2 vpichy do krycího smaltu.

## 7. PROVEDENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ

### 7.1. PŘÍPRAVA ROZDĚLENÍ A OZNAČENÍ ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ

Pro zkušební vzorky byl použit otrýskaný plech Kosmalt E 300 T s chemickým složením:

Tab. č. 1 Chemické složení plechu Kosmalt E 300T

| C     | Mn    | Si    | P     | S     | Al    | Ti         |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|
| 0,05% | 0,25% | 0,05% | 0,02% | 0,01% | 0,04% | 0,8 - 0,1% |

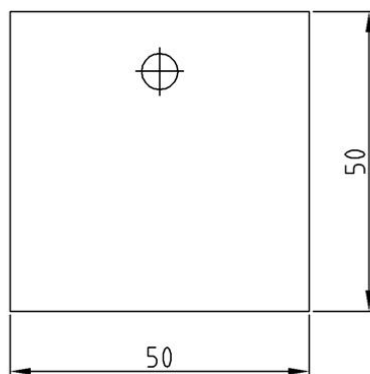
Mechanické vlastnosti Kosmalt E 300 T:

$$R_m = 350 \div 550 \text{ MPa}$$

$$R_e = 300 \div 450 \text{ MPa}$$

$$A = 28 \quad \%$$

Rozměry zkušební vorku: 50 × 50 × 3 mm



Obr. č. 2 Zkušební vzorek

Následně byly vzorky označeny a rozděleny podle druhu smaltového povlaku, který na ně bude nanesen:



Tab. č. 2 Označení a typy povlaků

| Označení | Druh smaltového povlaku  |
|----------|--|
| A1       | Smalt základní (jemný jíl 3 %)                                     |
| A2       | Smalt základní (jemný jíl 3 %) + smalt krycí (jemný jíl 6 %)       |
| B1       | Smalt základní P05 (kaolín 6 %)                                    |
| C1       | Smalt základní (klasický jíl 6 %)                                  |
| C2       | Smalt základní (klasický jíl 6 %) + smalt krycí (klasický jíl 8 %) |
| D1       | Smalt základní WO 5 (kaolín 6 %)                                   |
| D2       | Smalt základní WO 5 (kaolín 6 %) + smalt krycí WO 5 (kaolín 8 %)   |
| E1       | Smalt základní T3 (kaolín 6 %)                                     |
| E2       | Smalt základní T3 (kaolín 6 %) + smalt krycí T3 (kaolín 8 %)       |
| F1       | Smalt základní T4 (kaolín 6 %)                                     |
| F2       | Smalt základní T4 (kaolín 6 %) + smalt krycí T4 (kaolín 8 %)       |
| G1       | Smalt základní M4 (kaolín 6 %)                                     |
| G2       | Smalt základní M4 (kaolín 6 %) + smalt krycí M4 (kaolín 8 %)       |

## 7.2. POVRCHOVÉ PŘEDÚPRAVY

Postup odmaštění a sušení:

1. Odmaštění vzorku po dobu 5 min. Jako odmašťovací lázeň použit ekologický odmašťovací prostředek Simple Green s vodou v koncentraci 1:10. Teplota před odmaštěním: T – 25,6 °C, pH – 9,32
2. Oplach vzorku ve vodě po dobu 2 min. při teplotě: T – 15,2 °C, pH – 4,3
3. Sušení vzorku při 100 °C po dobu 15 min. (sušička ZEZ SN 30/4)

Pro zjištění teplot a pH lázní byl použit pH metr PICCOLO plus HI 1295 Amplified Electrode.

### 7.3. SMALTOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ

Na vzorky byly použité smalty uvedené v Tab. č. 2

Technologický postup výroby smaltového povlaku:

1. Odmaštění vzorků ponorem v 10 % roztoku Simple Greenu s vodou – 5 min.
2. Oplach vodou – 2 min.
3. Sušení při 100 °C – 15 min. (sušička ZEZ SN 30/4)
4. Vychlazení na vzduchu
5. Nanesení smaltéřské břečky základního smaltu stříkáním
6. Sušení při 100 °C – 5 min. (sušička ZEZ SN 30/4)
7. Vypalování základního smaltu při 860 °C - 18 min. (pec ZEZ HG 4/3)
8. Vychlazení na vzduchu

U vzorků s vrstvou krycího smaltu dále:

9. Nanesení smaltéřské břečky krycího smaltu stříkáním
10. Sušení při 100 °C – 15 min (sušička ZEZ SN 30/4)
11. Vypalování krycího smaltu při 860 °C (pec ZEZ HG 4/3)
  - smalty s jílem 8 min.
  - smalty s kaolínem 12 min.
12. Vychlazení na vzduchu

Všechny zkušební vzorky byly nasmlatovány z obou stran.

### 7.4. MĚŘENÍ DRSNOSTI POVRCHU

Jedním z hledisek pro hodnocení kvality povrchu je jeho drsnost. Měření drsnosti proběhlo na přístroji Mitutoyo Surf test SJ-301 v souladu s normou ČSN EN ISO 4287. Z měření každého vzorku byl zaznamenán graf drsnosti a vytvořená tabulka drsnosti.

Jednotlivé parametry drsnosti:

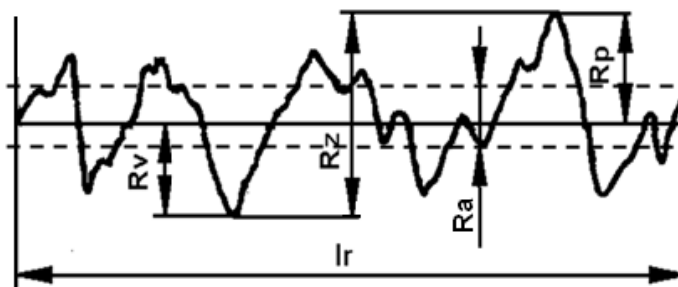
$R_a$  – střední aritmetická úchylka profilu

$R_p$  – největší výška výstupku profilu

$R_v$  – největší hloubka prohlubně profilu

$R_z$  – největší výška profilu

$l_r$  – základní délka



Obr. č. 3 Parametry profilu povrchu materiálu

## 7.5. MĚŘENÍ TLOUŠTKY SMALTOVÉHO POVLAKU

Měření tloušťky smaltového povlaku na zkušebních vzorcích se provádělo pomocí elektronického měřicího přístroje Elcometer 456. Na každé straně vzorku bylo provedeno pět měření.

Průměrné naměřené hodnoty jsou uvedené v Tab. č. 3. Tabulka naměřených tloušťek vrstev jednotlivých vzorků je v příloze 1.

## 7.6. MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI

Pro měření mikrotvrdomosti dle Vickerse byl použit automatický mikrotvrdoměr Leco AMH 43 Automatic. Ten, po vložení vzorku a označení místa vpichu provede automaticky vpich intendoru a odečet mikrotvrdomosti  $Hv_{0,1}$ . Intendor působící kolmo k povrchu vzorku vytvoří vtisk, který byl vyfotografován.



*Obr. č. 4 Mikrotvrdoměr Leco AMH 43 Automatic*

Na každém vzorku byly provedeny 2 vpichy v jednotlivých strukturách a rozhraních. Zjištěné hodnoty byly zaznamenány do tabulek a grafů, a zároveň byla pořízená fotodokumentace vytvořených vpichů na přístroji Neophot - 2 se zvětšením 200x.

### **PŘÍPRAVA VZORKŮ**

1. Řezání vzorků – řezačka STRUERS DISCOLON – 6
2. Zalití za tepla do PRONTO PRESS – 20
3. Broušení na brusce STRUERS TEGRA POC 35 (s použitím brusných papírů: 180; 320; 500; 1200; 2500)
4. Leštění vzorků na leštičce STRUERS TEGRA POC 35
5. Konzervace lihem

### **POSTUP MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI**

1. Vložení vzorku, vyhledání a označení vhodného povrchu
2. Automatické provedení vpichu
3. Odečet hodnoty mikrotvrdosti

## 8. VYHODNOCENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH ZKOUŠEK

### 8.1. VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ TLOUŠŤKY SMALTU

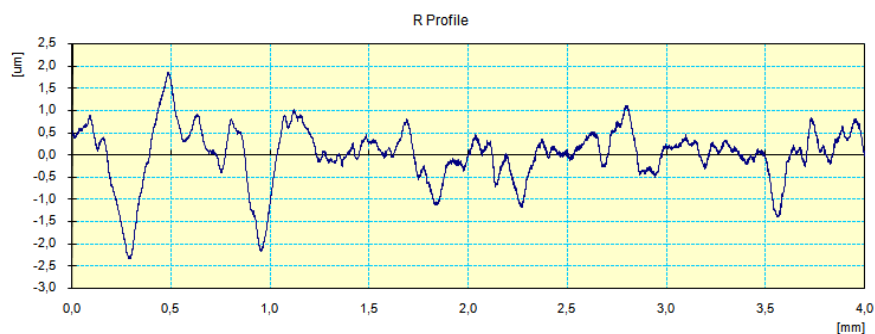
Tab. č. 3 Naměřené hodnoty povlaků

| Označení | Druh smaltového povlaku  | Průměrná tloušťka povlaku [μm] |
|----------|--|--------------------------------|
| A1       | Smalt základní (jemný jíl 3 %)                                     | 85,44                          |
| A2       | Smalt základní (jemný jíl 3 %) + smalt krycí (jemný jíl 6 %)       | 315,8                          |
| B1       | Smalt základní P05 (kaolín 6 %)                                    | 195,2                          |
| C1       | Smalt základní (klasický jíl 6 %)                                  | 139,28                         |
| C2       | Smalt základní (klasický jíl 6 %) + smalt krycí (klasický jíl 8 %) | 233,8                          |
| D1       | Smalt základní WO 5 (kaolín 6 %)                                   | 224,64                         |
| D2       | Smalt základní WO 5 (kaolín 6 %) + smalt krycí WO 5 (kaolín 8 %)   | 320,4                          |
| E1       | Smalt základní T3 (kaolín 6 %)                                     | 145,7                          |
| E2       | Smalt základní T3 (kaolín 6 %) + smalt krycí T3 (kaolín 8 %)       | 241,4                          |
| F1       | Smalt základní T4 (kaolín 6 %)                                     | 123,94                         |
| F2       | Smalt základní T4 (kaolín 6 %) + smalt krycí T4 (kaolín 8 %)       | 208,7                          |
| G1       | Smalt základní M4 (kaolín 6 %)                                     | 130,8                          |
| G2       | Smalt základní M4 (kaolín 6 %) + smalt krycí M4 (kaolín 8 %)       | 183,2                          |

## 8.2. VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ DRSNOSTI POVRCHŮ

Tabulky a grafy hodnot naměřených přístrojem Mitutoyo Surftest SJ-301.

### **Smalt základní (jemný jíl 3 %)**

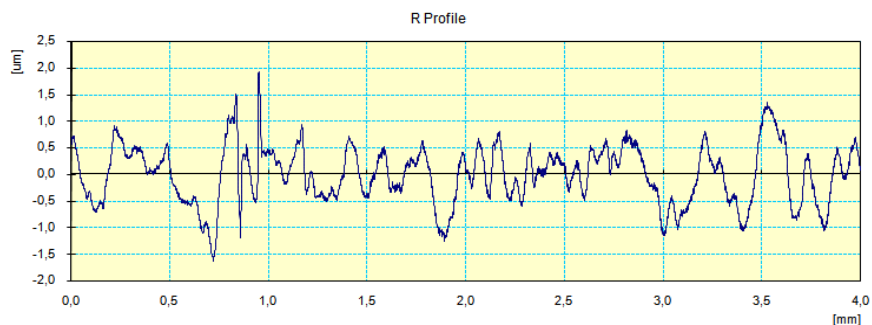


Graf č. 1 Profil povrchu vzorku A1

Tab. č. 4 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku A1

| Ra [µm] | Rp [µm] | Rv [µm] | Rz [µm] |
|---------|---------|---------|---------|
| 0,45    | 1,11    | 1,53    | 2,64    |

### **Smalt základní + smalt krycí (jemný jíl 6 %)**

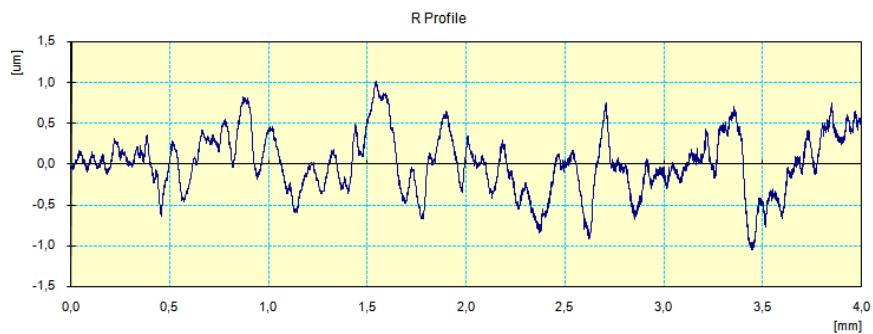


Graf č. 2 Profil povrchu vzorku A2

Tab. č. 5 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku A2

| Ra [µm] | Rp [µm] | Rv [µm] | Rz [µm] |
|---------|---------|---------|---------|
| 0,44    | 1,2     | 1,27    | 2,46    |

### Smalt základní P05 (kaolín 6 %)

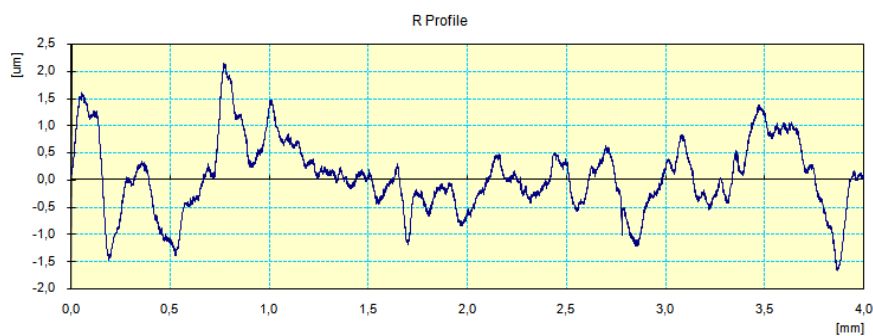


Graf č. 3 Profil povrchu vzorku B1

Tab. č. 6 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku B1

| Ra [μm] | Rp [μm] | Rv [μm] | Rz [μm] |
|---------|---------|---------|---------|
| 0,28    | 0,76    | 0,81    | 1,58    |

### Smalt základní (klasický jíel 6 %)

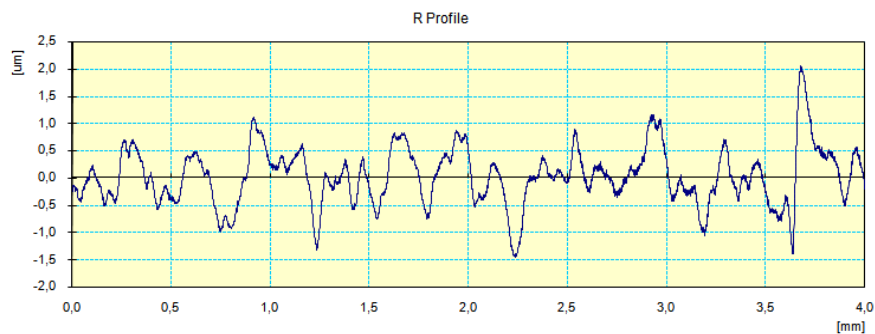


Graf č. 4 Profil povrchu vzorku C1

Tab. č. 7 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku C1

| Ra [μm] | Rp [μm] | Rv [μm] | Rz [μm] |
|---------|---------|---------|---------|
| 0,51    | 1,32    | 2,21    | 2,53    |

### **Smalt základní + smalt krycí (klasický jíl 8 %)**

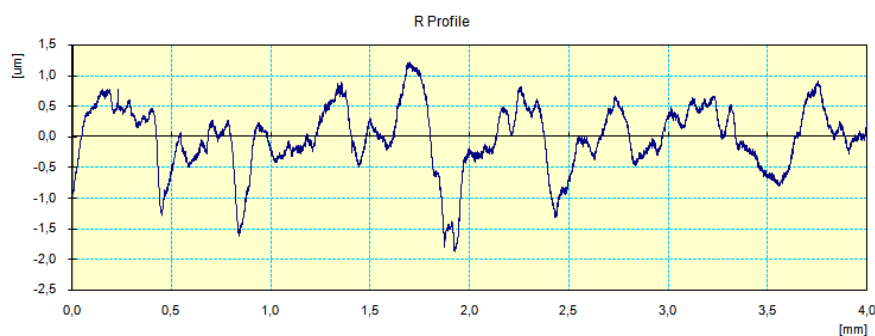


*Graf č. 5 Profil povrchu vzorku C2*

*Tab. č. 8 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku C2*

| Ra [μm] | Rp [μm] | Rv [μm] | Rz [μm] |
|---------|---------|---------|---------|
| 0,4     | 0,52    | 1,24    | 2,42    |

### **Smalt základní WO 5 (kaolín 6 %)**



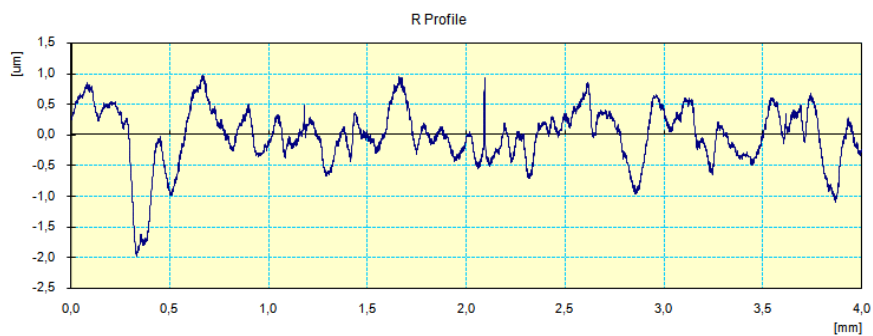
*Graf č. 6 Profil povrchu vzorku D1*

*Tab. č. 9 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku D1*

| Ra [μm] | Rp [μm] | Rv [μm] | Rz [μm] |
|---------|---------|---------|---------|
| 0,42    | 0,88    | 1,38    | 2,26    |



### **Smalt základní + smalt krycí WO 5 (kaolín 8 %)**

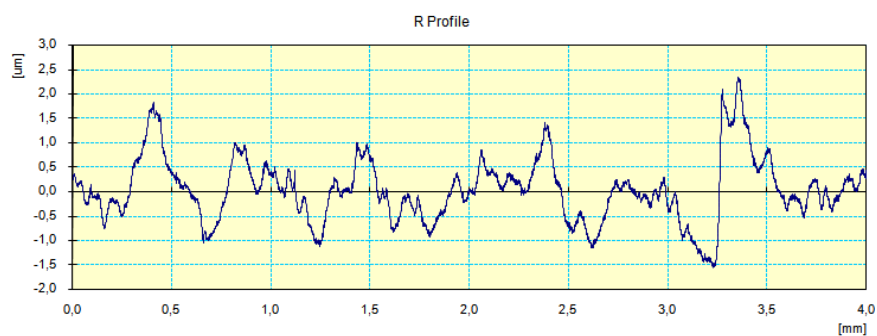


*Graf č. 7 Profil povrchu vzorku D2*

*Tab. č. 10 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku D2*

| Ra [μm] | Rp [μm] | Rv [μm] | Rz [μm] |
|---------|---------|---------|---------|
| 0,35    | 0,79    | 1,09    | 1,88    |

### **Smalt základní T3 (kaolín 6 %)**

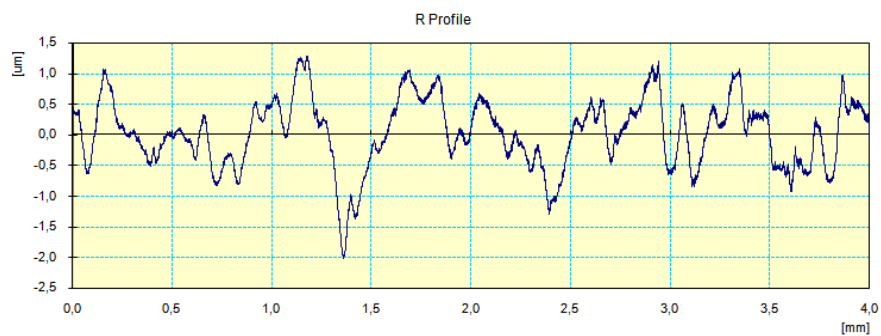


*Graf č. 8 Profil povrchu vzorku E1*

*Tab. č. 11 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku E1*

| Ra [μm] | Rp [μm] | Rv [μm] | Rz [μm] |
|---------|---------|---------|---------|
| 0,48    | 1,55    | 1,23    | 2,78    |

### **Smalt základní + smalt krycí T3 (8 %)**

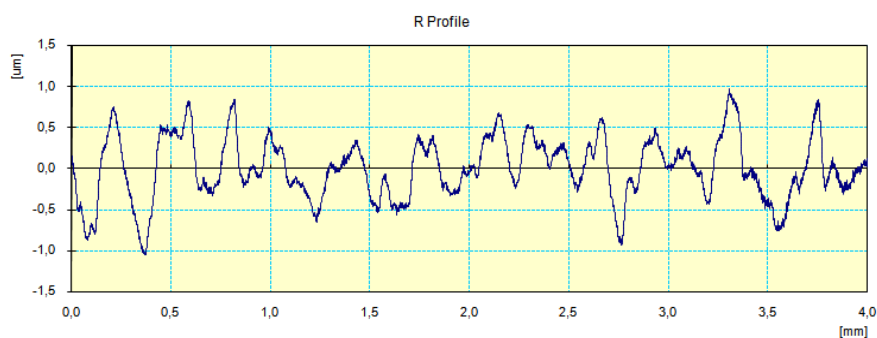


*Graf č. 9 Profil povrchu vzorku E2*

*Tab. č. 12 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku E2*

| Ra [ $\mu\text{m}$ ] | Rp [ $\mu\text{m}$ ] | Rv [ $\mu\text{m}$ ] | Rz [ $\mu\text{m}$ ] |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0,45                 | 1,13                 | 1,24                 | 2,38                 |

### **Smalt základní T4 (kaolín 6 %)**

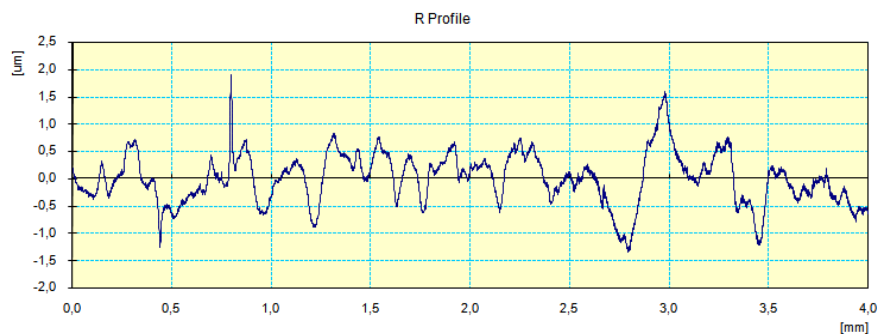


*Graf č. 10 Profil povrchu vzorku F1*

*Tab. č. 13 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku F1*

| Ra [ $\mu\text{m}$ ] | Rp [ $\mu\text{m}$ ] | Rv [ $\mu\text{m}$ ] | Rz [ $\mu\text{m}$ ] |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0,3                  | 0,78                 | 0,8                  | 1,58                 |

### Smalt základní + smalt krycí T4 (kaolín 8 %)

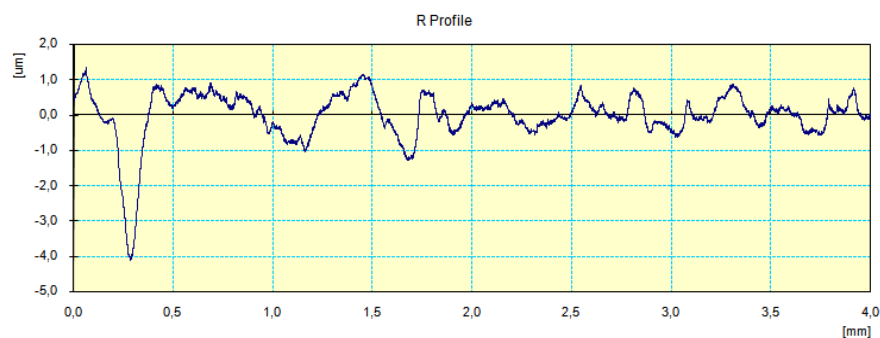


Graf č. 11 Profil povrchu vzorku F2

Tab. č. 14 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku F2

| Ra [μm] | Rp [μm] | Rv [μm] | Rz [μm] |
|---------|---------|---------|---------|
| 0,37    | 1,28    | 1,08    | 2,35    |

### Smalt základní M4 (kaolín 6 %)

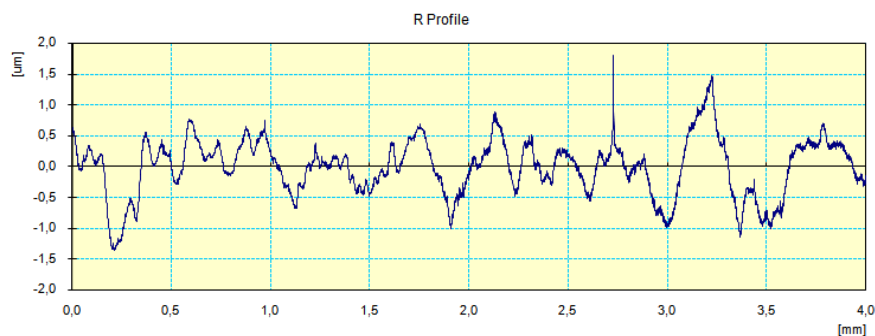


Graf č. 12 Profil povrchu vzorku G1

Tab. č. 15 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku G1

| Ra [μm] | Rp [μm] | Rv [μm] | Rz [μm] |
|---------|---------|---------|---------|
| 0,46    | 0,97    | 1,54    | 2,52    |

### Smalt základní + smalt krycí M4 (kaolín 8 %)

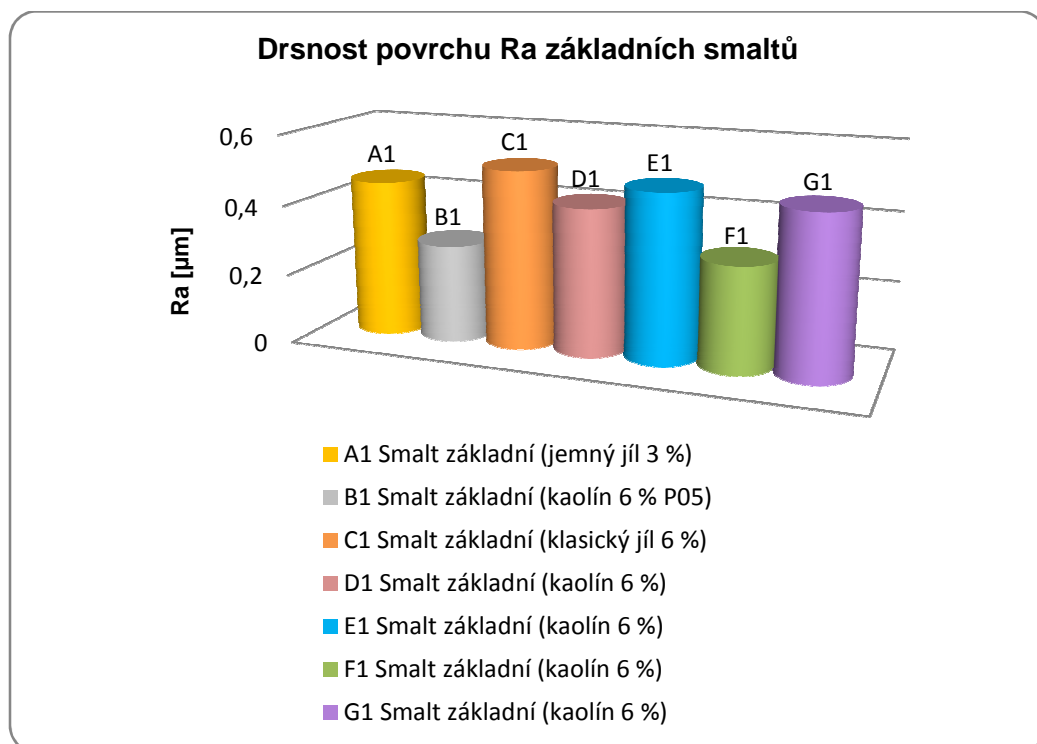


Graf č. 13 Profil povrchu vzorku G2

Tab. č. 16 Naměřené hodnoty drsnosti povlaku G2

| Ra [μm] | Rp [μm] | Rv [μm] | Rz [μm] |
|---------|---------|---------|---------|
| 0,36    | 1,13    | 1,04    | 2,17    |

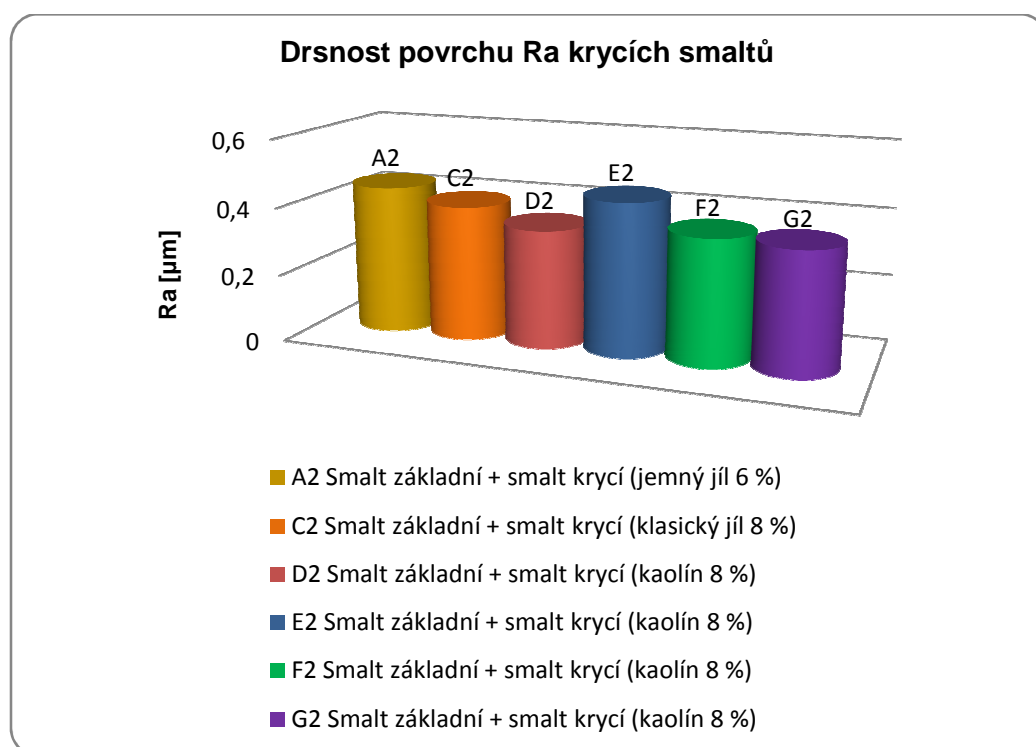
### VYHODNOCENÍ DRSNOSTI Ra ZÁKLADNÍCH SMALTŮ



Graf č. 14 Drsnosti povrchů Ra základních smaltů

Z porovnání drsnosti povrchů Ra základních smaltů vyšel jako nejjemnější povrch vzorku B1 se základním smaltem PO 5 (kaolín 6 %). Povrch s největší drsností měl vzorek C1 se základním smaltem s klasickým jílem (3 %).

## VYHODNOCENÍ DRSNOSTI Ra KRYCÍCH SMALTŮ



*Graf č. 15 Drsnosti povrchů Ra krycích smaltů*

Nízké hodnoty drsnosti povrchu Ra vykázaly tři vzorky krycího smaltu obohacené kaolínem. Nejhladší byl smalt krycí WO 5 (vzorek D2). Následuje smalt krycí M4 (vzorek G2) a vzorek F2 se smaltem krycím T4. Nejdrsnější byl v tomto porovnání krycí smalt T3 (vzorek E2), který byl rovněž obohacen kaolínem.

V porovnání s drsností povrchů základních smaltů vykázal smalt krycí T4 (vzorek F2) vyšší hodnotu drsnosti Ra než povrch základního smaltu T4 (vzorek F1). Ostatní krycí smalty vykázaly nižší hodnoty drsnosti Ra než základní smalty.

### 8.3. VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI

Tab. č. 17 Naměřené hodnoty mikrotvrdosti jednotlivých vzorků

| Vzorek   | Místo vpichu                                 | Číslo měření | Hv <sub>0,1</sub> [MPa] | ∅ Hv <sub>0,1</sub> [MPa] |
|--|--|--------------|-------------------------|---------------------------|
| A1<br>Smalt základní<br>(jemný jíl 3 %)  | Kov  | 1            | 1406,8                  | 1436,25                   |
|  |  | 2            | 1465,7                  |                           |
|  | Fázové rozhraní<br>kov – smalt zákl.         | 1            | 2511,6                  | 2771,75                   |
|  |  | 2            | 3031,9                  |                           |
|  | Smalt základní                               | 1            | 6895,9                  | 6528,1                    |
|  |  | 2            | 6160,3                  |                           |
| A2<br>Smalt základní<br>(jemný jíl 3 %)<br>+<br>smalt krycí<br>(jemný jíl 6 %)       | Kov  | 1            | 1309,1                  | 1304,35                   |
|  |  | 2            | 1299,6                  |                           |
|  | Fázové rozhraní<br>kov – smalt zákl.         | 1            | 3876,8                  | 3539,75                   |
|  |  | 2            | 3202,7                  |                           |
|  | Smalt základní                               | 1            | 5383,3                  | 5532,2                    |
|  |  | 2            | 5681,1                  |                           |
|  | Fázové rozhraní smalt<br>zákl. – smalt krycí | 1            | 6394,1                  | 7027,35                   |
|  |  | 2            | 7660,6                  |                           |
|  | Smalt krycí                                  | 1            | 5765,4                  | 6128,35                   |
|  |  | 2            | 6491,3                  |                           |
| B1<br>Smalt základní P05<br>(kaolín 6 %)   | Kov  | 1            | 1092,8                  | 1103,35                   |
|  |  | 2            | 1113,9                  |                           |
|  | Fázové rozhraní<br>kov – smalt zákl.         | 1            | 2622,2                  | 2830,85                   |
|  |  | 2            | 3039,5                  |                           |
|  | Smalt základní                               | 1            | 5021,7                  | 5022,5                    |
|  |  | 2            | 5023,3                  |                           |
| C1<br>Smalt základní<br>(klasický jíl 6 %)   | Kov  | 1            | 1207,8                  | 1251,6                    |
|  |  | 2            | 1295,4                  |                           |
|  | Fázové rozhraní<br>kov – smalt zákl.         | 1            | 2921,1                  | 2495,95                   |
|  |  | 2            | 2070,8                  |                           |
|  | Smalt základní                               | 1            | 5089,3                  | 5206,25                   |
|  |  | 2            | 5323,2                  |                           |
| C2<br>Smalt základní<br>(klasický jíl 6 %)<br>+<br>smalt krycí<br>(klasický jíl 8 %) | Kov  | 1            | 1205,4                  | 1211,15                   |
|  |  | 2            | 1216,9                  |                           |
|  | Fázové rozhraní<br>kov – smalt zákl.         | 1            | 2321,4                  | 2737,4                    |
|  |  | 2            | 3153,4                  |                           |
|  | Smalt základní                               | 1            | 7260,4                  | 6633,6                    |
|  |  | 2            | 6006,8                  |                           |
|  | Fázové rozhraní smalt<br>zákl. – smalt krycí | 1            | 3937,2                  | 3923,8                    |
|  |  | 2            | 3910,4                  |                           |
|  | Smalt krycí                                  | 1            | 6633,7                  | 6571,4                    |
|  |  | 2            | 6509,1                  |                           |

| Vzorek   | Místo vpichu                                    | Číslo měření | Hv <sub>0,1</sub> [MPa] | Ø Hv <sub>0,1</sub> [MPa] |
|--|---|--------------|-------------------------|---------------------------|
| D1<br>Smalt základní<br>WO 5 (kaolín 6 %)  | Kov   | 1            | 1101,6                  | 1124,9                    |
|  |   | 2            | 1148,2                  |                           |
|  | Fázové rozhraní<br>kov – smalt zákl.            | 1            | 2605,5                  | 2661,25                   |
|  |   | 2            | 2717                    |                           |
|  | Smalt základní                                  | 1            | 5976,5                  | 5882,55                   |
|  |   | 2            | 5788,6                  |                           |
| D2<br>Smalt základní<br>WO 5 (kaolín 6 %)<br>+<br>smalt krycí WO 5<br>(kaolín 8 %) | Kov   | 1            | 1178,2                  | 1150,25                   |
|  |   | 2            | 1122,3                  |                           |
|  | Fázové rozhraní<br>kov – smalt zákl.            | 1            | 3196,4                  | 2866,75                   |
|  |   | 2            | 2537,1                  |                           |
|  | Smalt základní                                  | 1            | 6377,3                  | 6240,55                   |
|  |   | 2            | 6103,8                  |                           |
|  | Fázové rozhraní smalt<br>zákl. – smalt krycí    | 1            | 6726,5                  | 6562,95                   |
|  |   | 2            | 6399,4                  |                           |
|  | Smalt krycí                                     | 1            | 6022,4                  | 5759,4                    |
|  |   | 2            | 5496,4                  |                           |
| E1<br>Smalt základní T3<br>(kaolín 6 %)  | Kov   | 1            | 1185,7                  | 1255,25                   |
|  |   | 2            | 1324,8                  |                           |
|  | Fázové rozhraní<br>kov – smalt zákl.            | 1            | 2562,1                  | 3055,85                   |
|  |   | 2            | 3549,6                  |                           |
|  | Smalt základní                                  | 1            | 5870                    | 5889,7                    |
|  |   | 2            | 5909,4                  |                           |
| E2<br>Smalt základní T3<br>(kaolín 6 %)<br>+<br>smalt krycí T3<br>(kaolín 8 %)     | Kov   | 1            | 1091,5                  | 1103,85                   |
|  |   | 2            | 1116,2                  |                           |
|  | Fázové rozhraní kov<br>– smalt zákl.            | 1            | 3017,7                  | 3120,55                   |
|  |   | 2            | 3223,4                  |                           |
|  | Smalt základní                                  | 1            | 5339,5                  | 5260                      |
|  |   | 2            | 5180,5                  |                           |
|  | Fázové rozhraní<br>smalt zákl. – smalt<br>krycí | 1            | 5996,3                  | 6072,2                    |
|  |   | 2            | 6148,1                  |                           |
|  | Smalt krycí                                     | 1            | 6012,3                  | 6031,85                   |
|  |   | 2            | 6051,4                  |                           |
| F1<br>Smalt základní T4<br>(kaolín 6 %)  | Kov   | 1            | 1119,5                  | 1117                      |
|  |   | 2            | 1114,5                  |                           |
|  | Fázové rozhraní<br>kov – smalt zákl.            | 1            | 2704,5                  | 2730,9                    |
|  |   | 2            | 2757,3                  |                           |
|  | Smalt základní                                  | 1            | 5741,4                  | 5667,85                   |
|  |   | 2            | 5594,3                  |                           |

| Vzorek   | Místo vpichu                              | Číslo měření | Hv <sub>0,1</sub> [MPa] | Ø Hv <sub>0,1</sub> [MPa] |
|--|---|--------------|-------------------------|---------------------------|
| F2<br>Smalt základní T4<br>(kaolín 6 %)<br>+<br>smalt krycí T4<br>(kaolín 8 %) | Kov                                       | 1            | 1122,2                  | 1096,6                    |
|  |   | 2            | 1071                    |                           |
|  | Fázové rozhraní kov – smalt zákl.         | 1            | 2772,2                  | 2414,8                    |
|  |   | 2            | 2057,4                  |                           |
|  | Smalt základní                            | 1            | 6006,8                  | 6786,05                   |
|  |   | 2            | 7565,3                  |                           |
|  | Fázové rozhraní smalt zákl. – smalt krycí | 1            | 5318,3                  | 5965,4                    |
|  |   | 2            | 6612,5                  |                           |
|  | Smalt krycí                               | 1            | 5678,7                  | 5600,25                   |
|  |   | 2            | 5521,8                  |                           |
| G1<br>Smalt základní M4<br>(kaolín 6 %)  | Kov                                       | 1            | 1152,3                  | 1179,25                   |
|  |   | 2            | 1206,2                  |                           |
|  | Fázové rozhraní kov – smalt zákl.         | 1            | 2087,5                  | 2911,85                   |
|  |   | 2            | 3736,2                  |                           |
|  | Smalt základní                            | 1            | 5828,4                  | 6010,05                   |
|  |   | 2            | 6191,7                  |                           |
| G2<br>Smalt základní M4<br>(kaolín 6 %)<br>+<br>smalt krycí M4<br>(kaolín 8 %) | Kov                                       | 1            | 1049,5                  | 1083,05                   |
|  |   | 2            | 1116,6                  |                           |
|  | Fázové rozhraní kov – smalt zákl.         | 1            | 2428,3                  | 2102,8                    |
|  |   | 2            | 1777,3                  |                           |
|  | Smalt základní                            | 1            | 5200,8                  | 5342,65                   |
|  |   | 2            | 5484,5                  |                           |
|  | Fázové rozhraní smalt zákl. – smalt krycí | 1            | 5010,4                  | 5019,2                    |
|  |   | 2            | 5028                    |                           |
|  | Smalt krycí                               | 1            | 6876,7                  | 6458,25                   |
|  |   | 2            | 6039,8                  |                           |

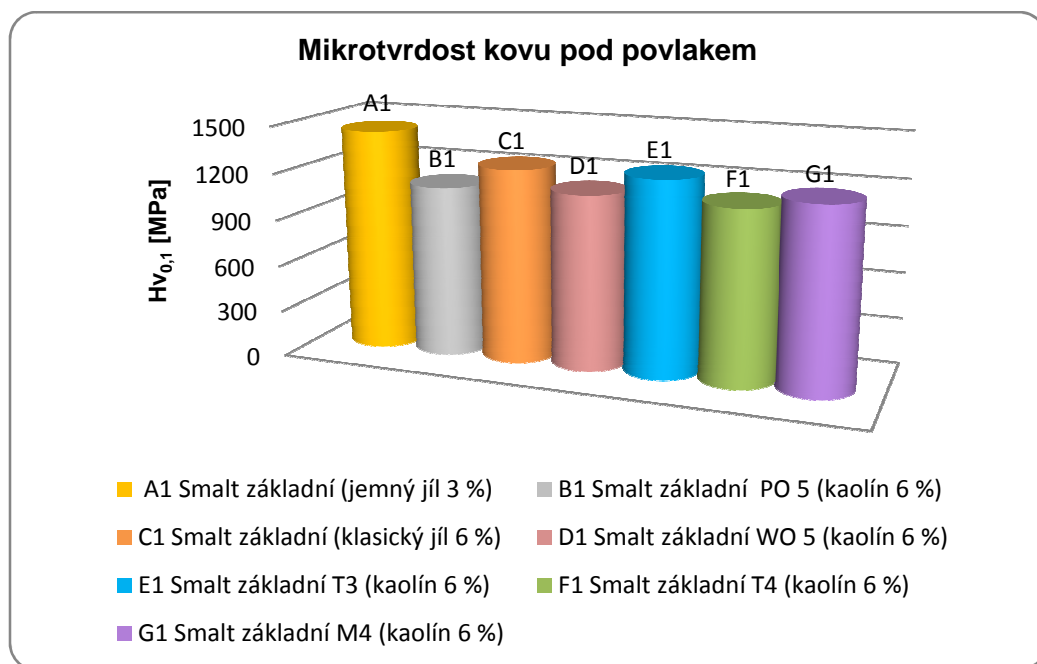


#### 8.4. GRAFICKÉ VYHODNOCENÍ MIKROTVRDOSTI KOVU POD POVLAKEM

Na základní kov byly aplikovány jednotlivé systémy. Po jejich aplikaci a připravení vzorků pro hodnocení mikrotvrdomosti v příčném řezu byly provedeny zkoušky mikrotvrdomosti kovu s ohledem na zhodnocení vlivu dalšího tepelného zpracování na základní kov.

Jednotlivé aplikované systémy jsou popsány velkými písmeny spolu s barevným označením.

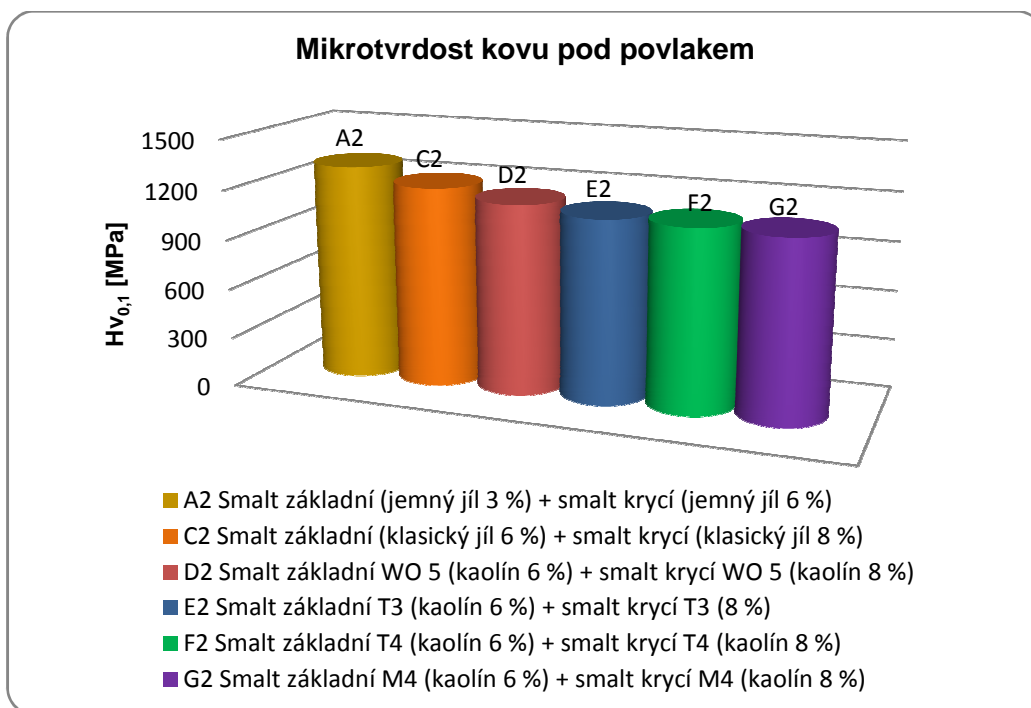
##### **MIKROTVRDOMOST KOVU POD ZÁKLADNÍM SMALTEM**



*Graf č. 16 Mikrotvrdomost kovu pod povlakem*

Mikrotvrdomost základního materiálu Kosmalt E 300 T byla u vzorků, na kterých byla jenom vrstva základního smaltu, naměřená v rozmezí 1103 MPa ÷ 1436 MPa. Mikrotvrdomost kovu jednotlivých vzorků je podobná, jenom vzorek A1 má vyšší tvrdost.

## MIKROTVRDOST KOVU POD SYSTÉMEM ZÁKLADNÍ SMALT + KRYCÍ SMALT



Graf č. 17 Mikrotvrdost kovu pod systémem smalt základní + smalt krycí

Mikrotvrdost základního materiálu Kosmalt E 300 T byla u vzorků, na kterých byla vrstva základního smaltu a krycího smaltu, naměřená v rozmezí 1083,05 MPa ÷ 1304,35 MPa.

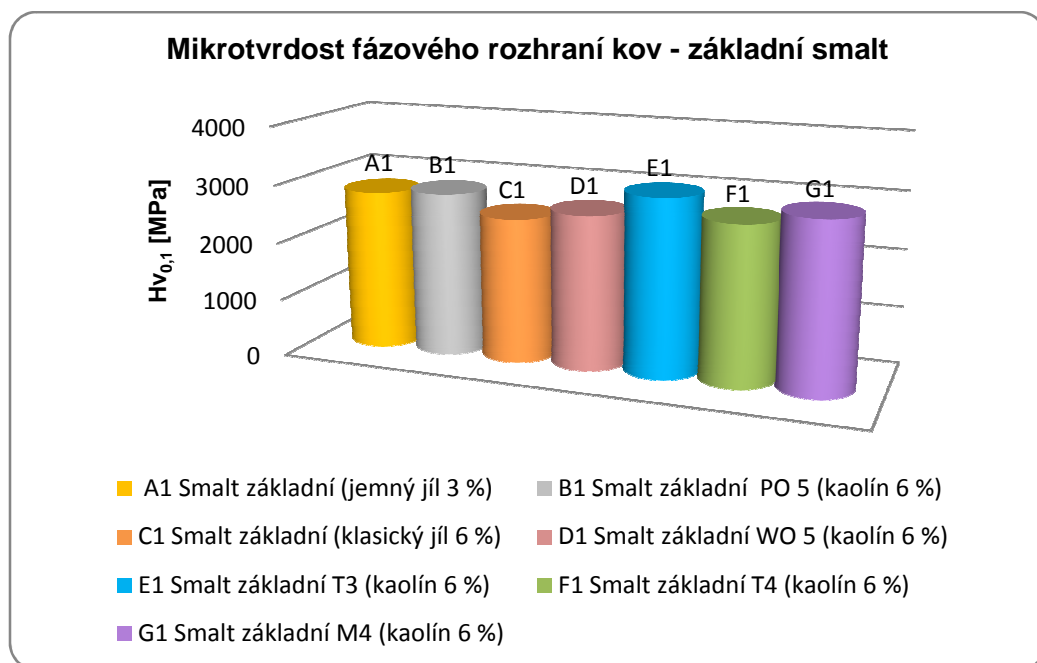
Provedení tepelné operace při vypalování krycí vrstvy smaltu způsobilo oproti týmž vzorkům se základním smaltem pokles hodnot mikrotvrdosti podkladového kovu. Jenom vzorek D2 se smaltem WO 5 vykázal proti vzorku D1 mírné navýšení hodnoty mikrotvrdosti.

## 8.5. GRAFICKÉ VYHODNOCENÍ MIKROTVRDOSTI POVLAKŮ SE ZÁKLADNÍM SMALTEM

Na základní kov byly aplikovány jednotlivé systémy. Následně byly provedeny zkoušky mikrotvrdomosti v příčném řezu na fázovém rozhraní kov – smalt základní a v povlaku.

Jednotlivé aplikované systémy jsou popsány velkými písmeny spolu s barevným označením.

### MIKROTVRDOMOST FÁZOVÉHO ROZHRAŇÍ

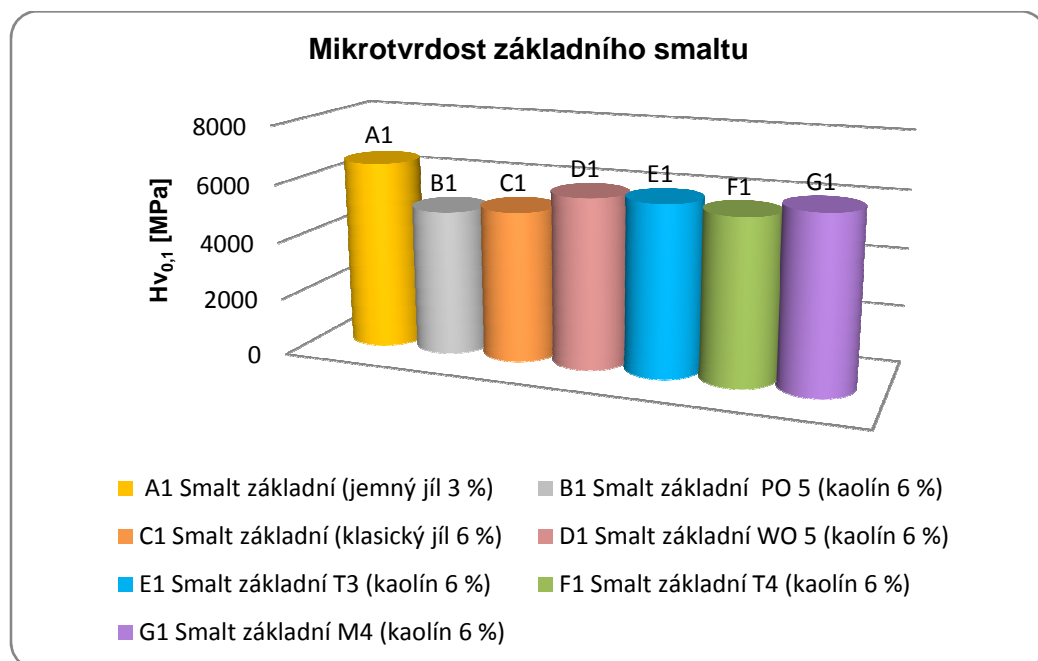


Graf č. 18 Mikrotvrdomost rozhraní základních smaltů

Porovnáním průměrných hodnot mikrotvrdomosti fázového rozhraní kov – základní smalt bylo zjištěno, že základní smalt s klasickým jílem (vzorek C1) má nejnižší mikrotvrdomost. Hodnota jeho mikrotvrdomosti je 2495,95 MPa. Největší průměrnou hodnotu mikrotvrdomosti 3055,85 MPa prokázal základní smalt T3 s kaolínem (vzorek E1).

Hodnoty mikrotvrdomosti vzorků základních smaltů s kaolínem B1, D1, F1, G1 byly podobné s hodnotou vzorku základního smaltu A1 s jemným jílem.

## MIKROTVRDOTA POVLAKU



Graf č. 19 Mikrotvrdost základních smaltů

Nejnižší průměrné hodnoty mikrotvrdosti povrchu základních smaltů 5022,5 MPa dosáhl základní smalt PO 5 s kaolínem (vzorek B1). Na druhé straně největší mikrotvrdosti 6528,1 MPa dosáhl základní smalt s jemným jílem (vzorek A1).

Nízkou hodnotu mikrotvrdosti prokázal i smalt základní s klasickým jílem (vzorek C1), který měl nejnižší hodnotu mikrotvrdosti fázového rozhraní.

Základní smalt T3 s kaolínem (vzorek E1), který byl nejtvrdší na fázovém rozhraní, vykázal na povrchu mikrotvrdost srovnatelnou s dalšími smaltů základními s kaolínem: WO 5 (vzorek D1), T4 (vzorek F1) a M4 (vzorek G1).

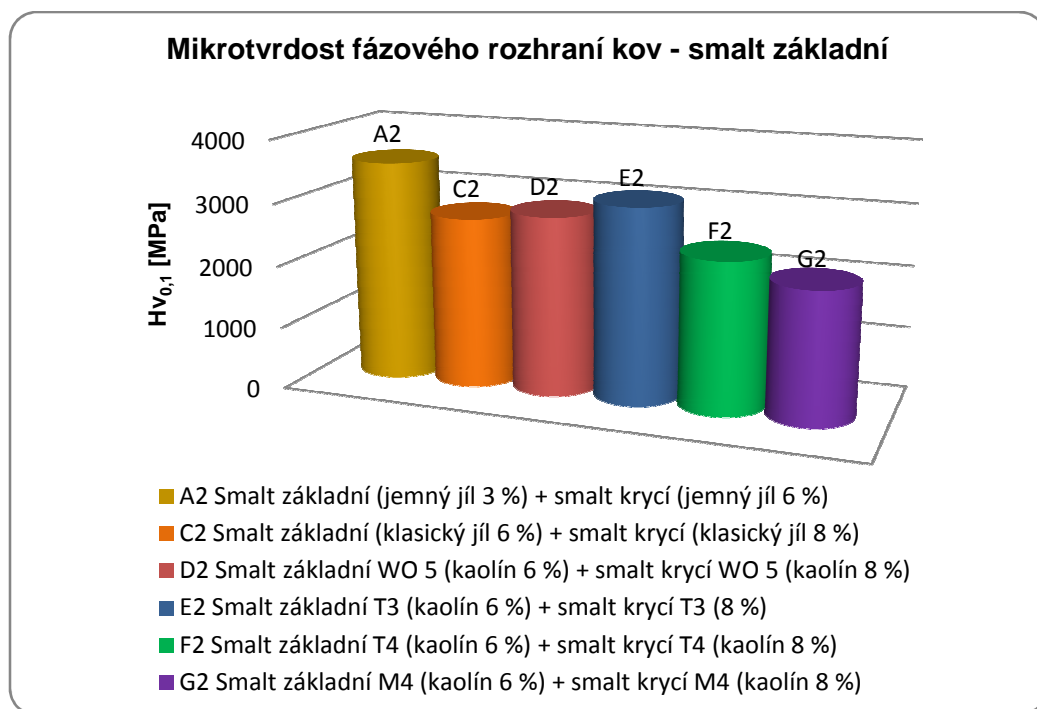
## 8.6. GRAFICKÉ VYHODNOCENÍ MIKROTVRDOSTI POVLAKŮ S VRSTVOU ZÁKLADNÍHO SMALTU A KRYCÍHO SMALTU

Vzhledem k dalšímu výpalu vzorků po nanesení krycí vrstvy smaltu bylo provedeno měření mikrotvrdomosti i ve vrstvách základních smaltů.

U vzorků s naneseným systémem základní smalt + krycí smalt byla tedy posouzená mikrotvrdomost fázového rozhraní kov – základní smalt, základního smaltu, fázového rozhraní základní smalt – krycí smalt a v krycím smaltu. Zkoušky mikrotvrdomosti byly provedeny na příčném řezu po aplikování jednotlivých systémů.

Jednotlivé aplikované systémy jsou popsány velkými písmeny spolu s barevným označením. Z důvodu omezeného množství vzorků nebylo provedeno hodnocení smaltu PO 5 s kaolínem.

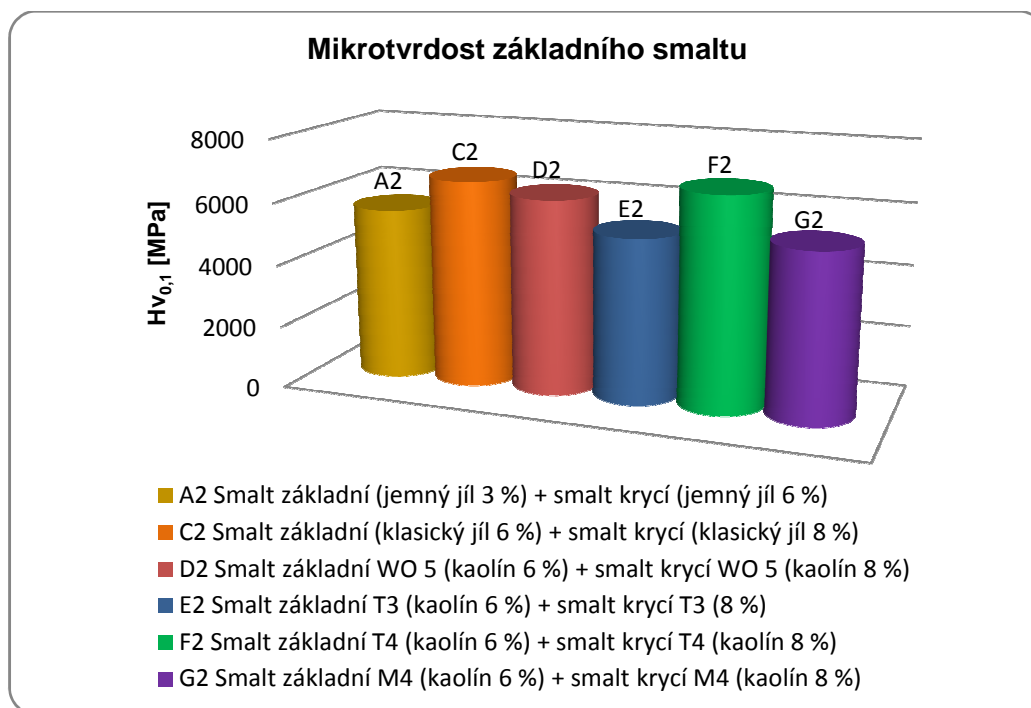
### MIKROTVRDOMOST FÁZOVÉHO ROZHRANÍ KOV – SMALT ZÁKLADNÍ



Graf č. 20 Mikrotvrdomost smaltů s krycí vrstvou na rozhraní kov – základní smalt

V porovnání průměrných hodnot mikrotvrdomosti fázového rozhraní kov – základní smalt měl nejnížší průměrnou hodnotu 2102,8 MPa základní smalt M4 s kaolínem (vzorek G2). Nejtvrdší byl základní smalt s jemným jílem (vzorek A2). Hodnota jeho mikrotvrdomosti je 3539,75 MPa.

## MIKROTVRDOST ZÁKLADNÍHO SMALTU



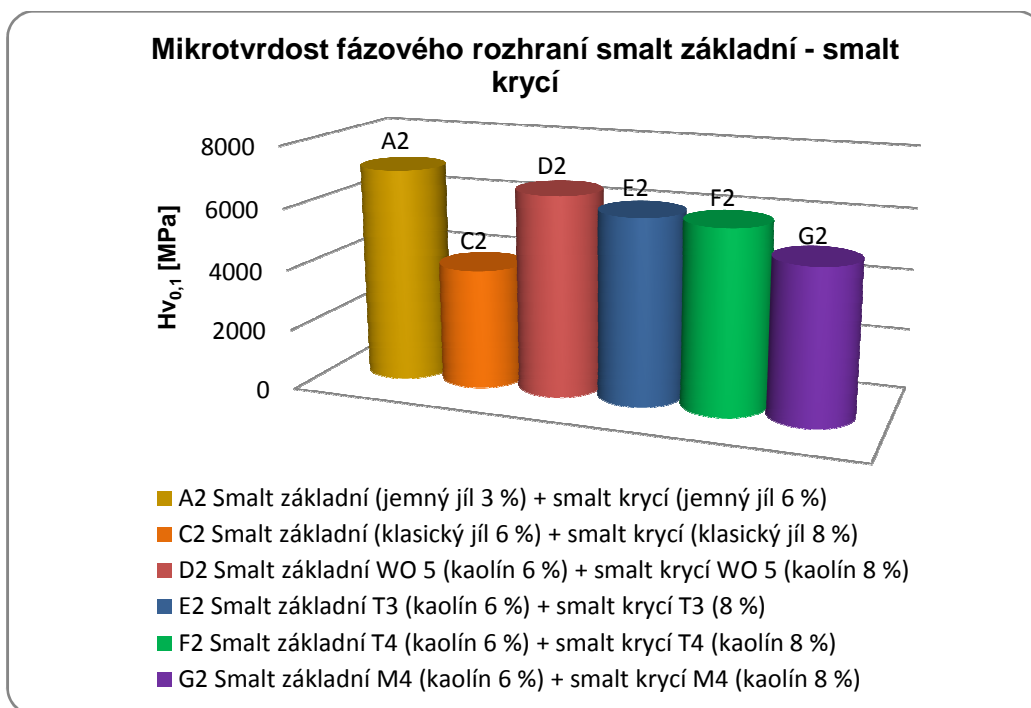
Graf č. 21 Mikrotvrdost smaltů s krycí vrstvou v základním smaltu

Při srovnání průměrných hodnot mikrotvrdosti základních smaltů měl nejnižší hodnotu 5260 MPa smalt T3 s kaolínem (vzorek E2). Nejtvrdší byl rovněž smalt s kaolínem a to smalt T4 (vzorek F2) s hodnotou 6786,05 MPa.

Nízké hodnoty mikrotvrdosti byly i u smaltu s jemným jílem (vzorek A2), který byl nejtvrdší na fázovém rozhraní, a u smaltu s kaolínem M4 (vzorek G2), který měl na fázovém rozhraní kov – základní smalt nejnižší mikrotvrdost.

Základní smalt s klasickým jílem a smalt WO 5 s kaolínem měly hodnoty mikrotvrdosti srovnatelné s nejtvrdším smaltem.

## MIKROTVRDOST FÁZOVÉHO ROZHRAŇÍ SMALT ZÁKLADNÍ – SMALT KRYCÍ

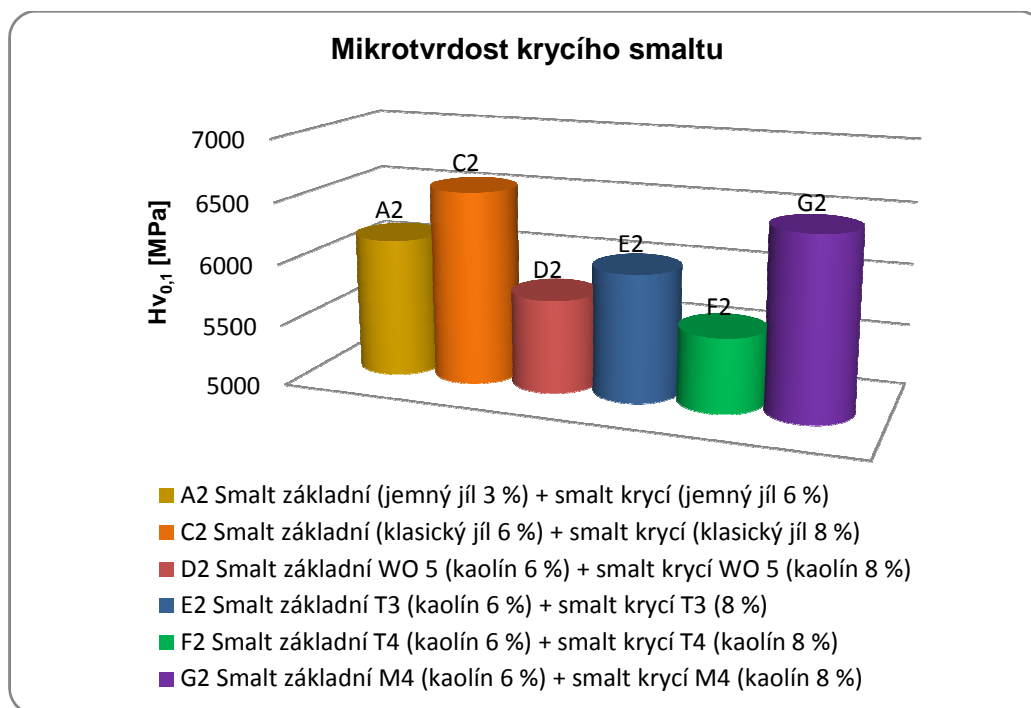


Graf č. 22 Mikrotvrdost smaltů s krycí vrstvou na rozhraní smalt základní – smalt krycí

Porovnáním průměrných hodnot mikrotvrdosti fázového rozhraní smalt základní – smalt krycí vyšel jako nejměkčí smalt s klasickým jílem (vzorek C2). Hodnota jeho mikrotvrdosti byla 3923,8 MPa. Největší hodnotu mikrotvrdosti 7027,35 MPa měl v tomto fázovém rozhraní smalt s jemným jílem (vzorek A2).

Mikrotvrdost smaltů s kaolínem byla v tomto rozhraní mezi nejměkčím smaltem s klasickým jílem a nejtvrdějším smaltem s jemným jílem.

## MIKROTVRDOST KRYCÍHO SMALTU



Graf č. 23 Mikrotvrdost smaltů s krycí vrstvou v povrchové vrstvě

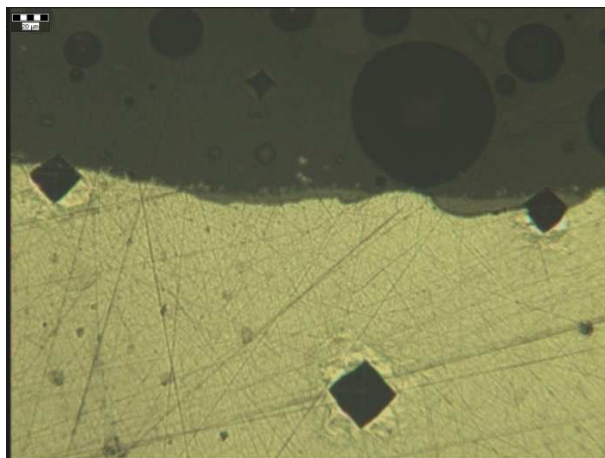
Po porovnání průměrných hodnot mikrotvrdosti krycí vrstvy zkoumaných smaltů bylo zjištěno, že smalt s kaolínem T4 (vzorek F2) vykazuje nejmenší mikrotvrdost 5600,25 MPa. Největší mikrotvrdost 6571,4 MPa byla u krycího smaltu s klasickým jílem (vzorek C2).

Po smaltu s nejnižší mikrotvrdostí krycí vrstvy smaltu T4 (vzorek F2) následují další smalty s kaolínem WO 5 (vzorek D2) a T3 (vzorek E2). Dále byl krycí smalt s jemným jílem (vzorek A2) a krycí smalt M4 s kaolínem (vzorek G2).

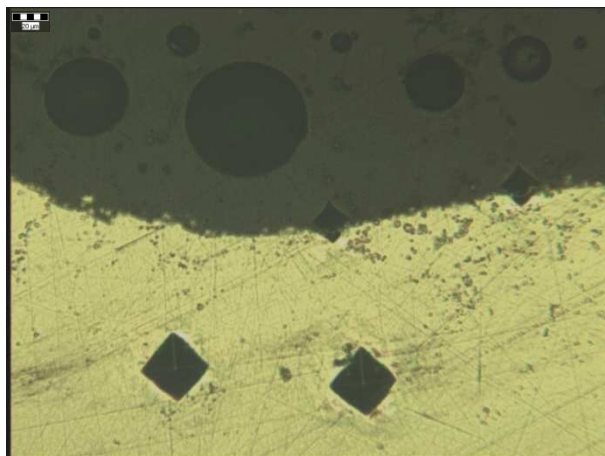


## 8.7. FOTODOKUMENTACE VTISKŮ

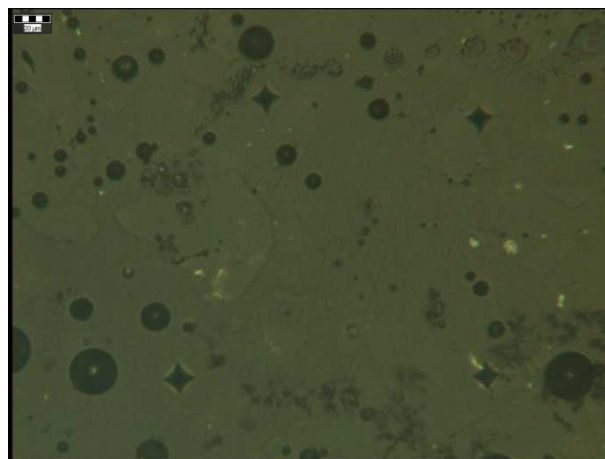
Fotodokumentace vtisků byla pořízená na optickém mikroskopu Neophot 2 při zvětšení 200× pomocí digitálního fotoaparátu Nikon 100.



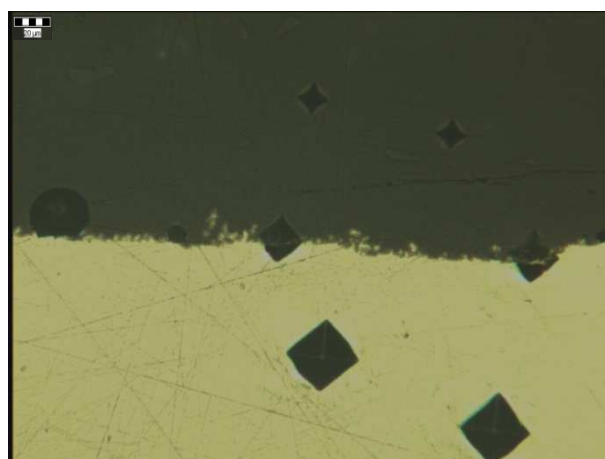
Obr. č. 5 Vzorek A1 Smalt základní (jemný jíl 3 %) – vtisky v kovu, fázovém rozhraní a základním smaltu



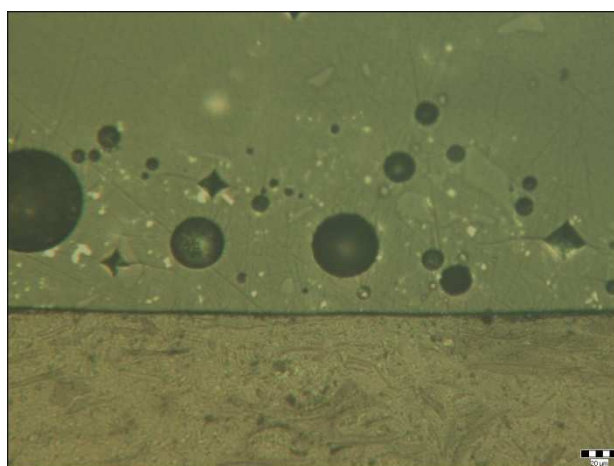
Obr. č. 6 Vzorek A2 Smalt základní (jemný jíl 3 %) + smalt krycí (jemný jíl 6 %) – vtisky v kovu a fázovém rozhraní kov – základní smalt



Obr. č. 7 Vzorek A2 Smalt základní + smalt krycí (jemný jíl 6 %) – vtisky v základním smaltu a v krycím smaltu



Obr. č. 8 Vzorek C2 Smalt základní (klasický jíl 6 %) + smalt krycí (klasický jíl 8 %) – vtisky v kovu, fázovém rozhraní kov – základní smalt a základním smaltu



Obr. č. 9 Vzorek C2 Smalt základní (klasický jíl 6 %) + smalt krycí (klasický jíl 8 %) – vtisk v základním smaltu a fázovém rozhraní základní smalt – krycí smalt

## 9. ZÁVĚR

V bakalářské práci jsem se zabýval smaltovými sklovitými povlaky s obsahem jílu a smaltovými sklovitými povlaky s obsahem kaolínu. Porovnával jsem základní smalty s jílem jemným s 3 % podílem, se základním smaltem s jílem klasickým a jeho 6 % podílem se smalty základními se 6 % podílem kaolínu. Dále jsem porovnával smalty s krycí vrstvou se 6 % podílem jílu jemného se smaltem s krycí vrstvou s 8 % podílem jílu klasického, se smalty s krycí vrstvou s 8 % podílem kaolínu. Zkoumal jsem drsnosti jednotlivých povrchů a mikrotvrdost vrstev jednotlivých fázových rozhraní a povrchů.

Měření drsnosti povrchů bylo rozděleno na skupinu vzorků se základním smaltem a na skupinu vzorků s krycím smaltem. Nejnižší hodnotu drsnosti základních smaltů  $R_a = 0,28 \mu\text{m}$  měl základní smalt PO 5 s kaolínem (6 %). Největší drsnost  $R_a = 0,51 \mu\text{m}$  prokázal základní smalt s klasickým jílem (6 %). Porovnáním drsnosti krycích smaltů byla vyhodnocena jako nejnižší hodnota  $R_a = 0,35 \mu\text{m}$  u smaltu krycího WO 5 s kaolínem (8 %). Nejdrsnějším krycím povlakem s hodnotou  $R_a = 0,45 \mu\text{m}$  se ukázal krycí smalt T3 s kaolínem (8 %).

Krycí smalt T4 (vzorek F2) vykázal jako jediný vyšší hodnotu drsnosti  $R_a$  než povrch jeho základního smaltu T4 (vzorek F1). Ostatní krycí smalty vykázaly nižší hodnoty drsnosti  $R_a$  než jejich základní smalty.

Při měření mikrotvrdosti byly vzorky rovněž rozděleny do dvou skupin. V první byl zkoumán podkladový kov, fázové rozhraní a povrch základních smaltů. Ve druhé podkladový kov, fázová rozhraní a vrstvy smaltu základního + smaltu krycího.

Zkoumáním mikrotvrdosti základních smaltů se na fázovém rozhraní kov – smalt základní ukázal jako nejměkčí s hodnotou 2495,95 MPa základní smalt s klasickým jílem (6 %). Nejtvrdším byl základní smalt T3 s kaolínem (6 %) a hodnotou 3055,85 MPa. Nejměkčí povrch základního smaltu 5022,5 MPa byl naměřen u smaltu PO 5 s kaolínem (6 %). Nejtvrdším s hodnotou 6528,1 MPa se ukázal základní smalt s jemným jílem.

Ve druhé skupině vzorků měl na fázovém rozhraní kov – smalt základní nejnižší hodnotu mikrotvrdosti 2102,8 MPa smalt M4 s kaolínem. Jako nejtvrdší se ukázal s 3539,75 MPa smalt s jemným jílem. Srovnáním hodnot mikrotvrdosti vrstvy základních smaltů vyšel jako nejměkčí smalt T3 s kaolínem a 5260 MPa. Jako nejtvrdší vyšel základní smalt T4 s kaolínem a hodnotou 6786,05 MPa. Na dalším fázovém rozhraní smalt základní – smalt krycí byla nejnižší mikrotvrdost 3923,8 MPa naměřená u smaltu s klasickým jílem. Nejtvrdší byl na tomto fázovém rozhraní smalt s jemným jílem,

s hodnotou 7027,35 MPa. Při porovnání krycí vrstvy měl nejmenší mikrotvrdost 5600,25 MPa smalt T4 s kaolínem. Největší mikrotvrdost 6571,4 MPa byla u krycího smaltu s klasickým jílem.

Porovnáním mikrotvrdosti podkladového kovu pod základním smaltem s podkladovým kovem pod systémem smalt základní a smalt krycí byly zjištěné změny mikrotvrdosti kovu způsobené tepelnou operací při vypalování krycí vrstvy smaltu. Podkladový kov vzorku D2 se základním a krycím smaltem WO 5 vykázal proti vzorku D1 se základním smaltem WO 5 zvýšení hodnoty mikrotvrdosti. U ostatních vzorků došlo po vypálení krycí vrstvy smaltu k poklesu mikrotvrdosti podkladového kovu.

Vypálení krycí vrstvy smaltu mělo vliv i na mikrotvrdost fázového rozhraní kov – smalt základní stejně tak na vrstvu základního smaltu. Z porovnání vzorků se samotným základním smaltem a vzorků se základním a krycím smaltem vyplynulo:

- Fázové rozhraní kov – smalt základní u smaltu základního s jemným jílem (3 %) po vypálení krycí vrstvy zvýšilo svoji mikrotvrdost, ale ve vrstvě základního smaltu došlo k poklesu mikrotvrdosti
- U základního smaltu s klasickým jílem (6 %) došlo po vypálení krycí vrstvy k navýšení hodnot mikrotvrdosti ve fázovém rozhraní kov – smalt základní i v základním smaltu
- U smaltu základního WO 5 s kaolínem (6 %) došlo po vypálení krycí vrstvy rovněž k navýšení mikrotvrdosti ve fázovém rozhraní kov – smalt základní i v základním smaltu
- Smalt základní T3 s kaolínem (6 %) vykázal po vypálení krycí vrstvy navýšení hodnot mikrotvrdosti na fázovém rozhraní kov – smalt základní a pokles mikrotvrdosti v základním smaltu
- Smalt základní T4 s kaolínem (6 %) prokázal po vypálení krycího smaltu navýšení mikrotvrdosti jak ve fázovém rozhraní kov – smalt základní tak i v základním smaltu
- U základního smaltu M4 s kaolínem (6 %) došlo k poklesu mikrotvrdosti po vypálení ve fázovém rozhraní kov – smalt základní i v základním smaltu

Tímto hodnocením byl zjištěn vliv několikanásobného tepelného ohřátí na mechanické vlastnosti kovu a fázového rozhraní, což může mít vliv na vznik vad v systému kov – sklovitý smaltový povlak.

## 10. SEZNAM POUŽITÝCH PRAMENŮ

- [1] **PODJUKLOVÁ, J.** *Speciální technologie povrchových úprav I.* 1. vyd. Ostrava : VŠB - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, 1994, 76 s. ISBN 80 - 7078 - 235 - 8.
- [2] **BOUŠE, V., KRAJINA, A. a MORAVČÍK, A.** *Smalty a jejich použití v protikorozi ochraně.* 1.,vyd. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1986. 216 s. L16-B2-IV-31/62089.
- [3] **KREIBICH, V.** *Strojírenské materiály a povrchové úpravy (část povrchové úpravy).* 1.vyd. Praha : Ediční středisko ČVUT, 1987. 80 s.
- [4] **SMALT;** *Historie smaltování.* Smalt Zlín s.r.o., 2009. Dostupný z [WWW.smaltzlín.cz](http://WWW.smaltzlín.cz)

## *PODĚKOVÁNÍ*

*Touto cestou chci poděkovat doc. Ing. Jitce Podjuklové, CSc. za umožnění provést tuto bakalářskou práci, a za její cenné rady a připomínky. Dále chci poděkovat Ing. Vratislavu Bártkovi za praktickou pomoc při řešení experimentálních zkoušek.*

## **11. SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha 1 – Tabulka č. 1 – Tloušťky smaltových povlaků

Tab. č. 18 Tloušťka smaltového povlaku

| Vzorek  | Tloušťka smaltu - líc [μm] |      |      |      |      | Tloušťka smaltu - rub [μm] |      |     |      |      | Průměr [μm] |
|---|----------------------------|------|------|------|------|----------------------------|------|-----|------|------|-------------|
| A1 Smalt základní (jemný jí 3 %)                  | 74                         | 63,9 | 55,3 | 66,9 | 77,9 | 120                        | 76,7 | 126 | 107  | 86,7 | 85,44       |
| A2 Smalt základní + smalt krycí (jemný jí 6 %)    | 341                        | 339  | 344  | 328  | 328  | 321                        | 304  | 273 | 279  | 301  | 315,8       |
| B1 Smalt základní PO 5 (kaolín 6 %)               | 162                        | 194  | 194  | 210  | 207  | 382                        | 211  | 230 | 339  | 336  | 246,5       |
| C1 Smalt základní (klasický jí 6 %)               | 155                        | 170  | 177  | 151  | 187  | 116                        | 143  | 112 | 69,8 | 112  | 139,28      |
| C2 Smalt základní + smalt krycí (klasický jí 8 %) | 223                        | 226  | 230  | 210  | 226  | 244                        | 256  | 241 | 232  | 250  | 233,8       |
| D1 Smalt základní WO 5 (kaolín 6 %)               | 110                        | 141  | 109  | 85,4 | 110  | 371                        | 293  | 409 | 373  | 245  | 224,64      |
| D2 Smalt základní + smalt krycí WO 5 (kaolín 8 %) | 246                        | 270  | 275  | 261  | 262  | 249                        | 493  | 474 | 345  | 329  | 320,4       |
| E1 Smalt základní T3 (kaolín 6 %)                 | 138                        | 132  | 165  | 138  | 185  | 167                        | 135  | 132 | 135  | 130  | 145,7       |
| E2 Smalt základní + smalt krycí T3 (8 %)          | 328                        | 223  | 221  | 231  | 212  | 237                        | 215  | 249 | 225  | 273  | 241,4       |
| F1 Smalt základní T4 (kaolín 6 %)                 | 122                        | 122  | 112  | 122  | 157  | 82,4                       | 128  | 136 | 108  | 150  | 123,94      |
| F2 Smalt základní + smalt krycí T4 (kaolín 8 %)   | 181                        | 180  | 154  | 145  | 153  | 316                        | 282  | 277 | 188  | 211  | 208,7       |
| G1 Smalt základní M4 (kaolín 6 %)                 | 100                        | 107  | 120  | 139  | 128  | 171                        | 136  | 140 | 129  | 138  | 130,8       |
| G2 Smalt základní + smalt krycí M4 (kaolín 8 %)   | 231                        | 259  | 248  | 226  | 249  | 114                        | 128  | 125 | 128  | 124  | 183,2       |